

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-050272

出 願 人  
Applicant(s):

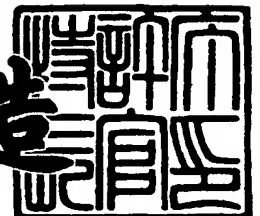
富士写真フイルム株式会社



2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093352

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000100556

【提出日】 平成13年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 河上 洋

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 米倉 修

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084618

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全投影面積の 5 0 % 以上が、以下の (a) ないし (c) の要件を満たすハロゲン化銀粒子より成るハロゲン化銀写真乳剤。

(a) 主表面が (1 1 1) 面の沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子である。

(b) 主表面の円相当径が 1 . 0  $\mu$  m 以上で、粒子の厚みが 0 . 1  $\mu$  m 以下である。

(c) ヨードの主表面内の分布をハロゲン化銀粒子の全表面について 1 0 0 n m 四方の測定領域毎に測定した場合に、1 粒子内での各測定領域における表面ヨード含率の変動係数が 3 0 % 以下である。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。本発明は特に、粒子厚みが小さいハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に関するものである。更には高感度で、かつ、圧力を受けた際に生じる写真性能の変化が小さいハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に関するものである。また本発明は、前記乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年、ハロゲン化銀写真感光材料の感度／粒状比向上を目的として、ハロゲン化銀平板粒子より成る写真乳剤は一般に広く常用されるようになった。最近、更なる感度／粒状比向上を目指して、前記ハロゲン化銀平板粒子の粒子厚みは更に小さくなり、主表面の面積は更に大きくなっていく傾向がある。この傾向は、ハロゲン化銀粒子の単位体積当りの表面積を増大させて多量の分光増感色素をハロゲン化銀粒子に吸着させることにより、光吸収効率を上げて、感度／粒状比を向上させようという思想に基づくものであり、この思想は U S 4 , 9 5 6 , 2 6 9 号等において公知である。

## 【 0 0 0 3 】

一方、ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成分布はハロゲン化銀乳剤の性能を左右する重要な要素である。沃臭化銀乳剤または塩沃臭化銀乳剤にあっては、特に、ヨードをハロゲン化銀粒子のどの部分にどの程度の含率で分布させるかが重要となっており、これに関する特許が多数公開されている。例えば、特開昭 6 0 - 1 4 3 3 3 1 号等で開示されているような粒子内部にヨード含率が異なる複数の部分から成る多重構造を持つハロゲン化銀粒子、特開昭 6 3 - 1 0 6 7 4 5 号等で開示されているような粒子表面のヨード含率が多いハロゲン化銀粒子等である。これらの技術は、光電子と正孔の再結合を防止したり、現像性を改良したり、増感色素の吸着状態を最適に制御したりすることにより感度や圧力特性等の向上に寄与していると考えられている。

## 【 0 0 0 4 】

また、ハロゲン化銀粒子形成途上において局所的にヨード含率の多い相を設けることにより、ハロゲン化銀粒子に意図的に転位線を導入して高感度化を図る技術が、当業界で広く用いられている。特開昭 6 3 - 2 2 0 2 3 8 号には、ハロゲン化銀平板粒子の外周部に転位線を導入する方法が開示されている。また特開平 1 - 1 0 2 5 4 7 号にはハロゲン化銀平板粒子の主平面上に転位線を導入する方法が開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

主に撮影用ハロゲン化銀感光材料に用いられる沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤では、前記のようにヨードを用いることは常識的な技術となっている。しかし一方では、ヨードを含有するハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子間のヨード含率の均一性の良し悪しが写真性能に影響を及ぼしやすいことが指摘されており、このことに関して特開平 2 - 2 5 6 0 4 3 号、特開平 1 1 - 1 5 0 8 9 号等のいくつかの技術が公開されている。

## 【 0 0 0 6 】

また、ハロゲン化銀粒子内における微視的なヨード分布の均一性に着目した特許も公開されている。W O 8 9 / 0 6 8 3 0 号では、透過型電子顕微鏡による観察ではハロゲン組成の揺らぎや不均一が検知できないほどハロゲン組成が均一な

沃臭化銀相を有するハロゲン化銀粒子に関する技術が開示されている。特開平 1 1 - 1 2 5 8 7 4 号では、粒子表面近傍部分におけるヨードの粒子内分布を変動係数 4 5 % 以下とすることで感度等の写真性能を向上できることが開示されている。しかしながら、前記の公知特許等では、粒子の厚みが 0. 1  $\mu$  m 以下の薄い平板粒子より成るハロゲン化銀乳剤については検討を行っていない。

## 【 0 0 0 7 】

前述したように、粒子厚みを小さくすると単位体積当りの表面積が増大し、光吸収効率が增大することは確かである。しかし、粒子厚みが 0. 1  $\mu$  m 以下の領域では、前記の光吸収効率の増大に対応した感度／粒状比の向上が見られないという現実があった。粒子厚みが 0. 1  $\mu$  m 以下の領域のハロゲン化銀平板粒子に適したヨードの粒子内分布については、これまでに十分な検討がなされていたとは言えない。そこで、この点に着目した技術を開発することで、ハロゲン化銀乳剤の感度／粒状比の更なる向上を実現することが期待されていた。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、粒子厚みが 0. 1  $\mu$  m 以下の領域である場合に適したヨードの粒子内分布を持つハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤を提供することにより、ハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤の感度／粒状比を向上させることである。また、圧力を受けた際に生じる写真性能の変化を小さくすることも目的としている。更には、前記に手段により高感度のハロゲン化銀乳剤および高感度のハロゲン化銀感光材料を提供することである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、本発明の課題は以下のハロゲン化銀乳剤によって達成することができた。

## 【 0 0 1 0 】

(1) 全投影面積の 5 0 % 以上が、以下の (a) ないし (c) の要件を満たすハロゲン化銀粒子より成るハロゲン化銀写真乳剤。

## 【 0 0 1 1 】

(a) 主表面が(1 1 1)面の沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子である。

【0 0 1 2】

(b) 主表面の円相当径が1. 0  $\mu$ m以上で、粒子の厚みが0. 1  $\mu$ m以下である。

【0 0 1 3】

(c) ヨードの主表面内の分布をハロゲン化銀粒子の全表面 について1 0 0 nm四方の測定領域毎に測定した場合に、1 粒子内での各測定領域における表面ヨード含率の変動係数が3 0 %以下である。

【0 0 1 4】

(2) 前記の表面ヨード含率の変動係数が2 0 %以下であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 5】

(3) 前記の平板粒子の厚みの2 0 %の深さの位置の主表面と平行な平面内におけるヨードの分布を、1 0 0 nm間隔で測定した場合に、ヨード含率が最大となる測定点が該平面の中心を囲む環状に分布していることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 6】

(4) 前記のヨード含率が最大となる測定点におけるヨード含率が、1 5 モル%以上4 0 モル%以下であることを特徴とする(3)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 7】

(5) 前記のヨード含率が最大となる測定点を含む高ヨード含有相を形成する工程を、沃化物イオン放出剤より沃化物イオンを生成せしめる工程を経て行うことにより粒子形成されたハロゲン化銀粒子よりなることを特徴とする(3)または(4)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 8】

(6) 前記のヨード含率が最大となる測定点を含む高ヨード含有相を形成する工程を、投影面積の円相当径の平均値が2 0 nm以下の沃化銀または沃臭化銀微粒子の存在下で行うことにより粒子形成されたハロゲン化銀粒子よりなることを

特徴とする（３）または（４）に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0019】

（７） 全投影面積の５０％以上が前記の（ａ）ないし（ｃ）の要件に加えて下記（ｄ）の要件を満たすことを特徴とする（１）ないし（６）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0020】

（ｄ）粒子外周部に１粒子当たり１０本以上の転位線を有する。

【0021】

（８） 全投影面積の５０％以上が前記の（ａ）ないし（ｄ）の要件に加えて下記（ｅ）の要件を満たすことを特徴とする（７）に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0022】

（ｅ）ハロゲン化銀粒子の少なくとも一部に正孔捕獲ゾーンを有する。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子より成る乳剤に関するものである。先ず本発明の乳剤のハロゲン化銀平板粒子の特徴について説明する。

【0024】

本発明の乳剤を構成するハロゲン化銀平板粒子は互いに対向する（１１１）面から成る主表面と該主表面を連結する側面から成る。粒子の全投影面積の５０％以上が主表面の円相当径が１．０μm以上で、粒子厚みが０．１μm以下である平板粒子で占められる。ここで個々の平板粒子の投影面積（本発明ではこの投影面積と等しい円の直径を主表面の円相当径と呼ぶ）、粒子厚みならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。球相当径は、前記の投影面積および粒子厚みの値から算出される平板粒子の体積と同体積の球の直径のことである。平板粒子は上から見た時に、通常六角形、三角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径（すなわち主表面の円相当径）を厚

みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は六角形の比率が高い程好ましく、また、六角形の各隣接する辺の長さの比は1 : 2以下であることが好ましい。

## 【0025】

本発明の乳剤においては、粒子の球相当径および主表面の円相当径の分布の分布の変動係数は25%以下が好ましい。

また、平板粒子の厚みが小さくアスペクト比が大きいほど粒子の比表面積は大きくなり、光吸収量の増加による高感度化にとって有利になる。本発明の効果は粒子厚みが小さい領域で顕著となるので、基本的にはアスペクト比が大きいことが好ましい。但し、アスペクト比があまり大きくなりすぎると前述した主表面の円相当径および球相当径の分布の変動係数が大きくなる方向となるため、通常アスペクト比は70以下が好ましい。

## 【0026】

本発明における平板粒子は、通常(111)主表面の間に少なくとも1枚の双晶面が入っており、好ましくは2枚の双晶面が入っている。この2枚の双晶面の間隔はUS 5, 219, 720号に記載のように0.012  $\mu$ m未満にすることが可能である。さらには特開平5-249585号に記載のように(111)主表面間の距離を該双晶面間隔で割った値が1.5以上にすることも可能である。

## 【0027】

本発明の乳剤は沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀より成る。ハロゲン組成において、クロルを含んでもよいが、好ましくはクロル含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。ヨード含率については、平板粒子の球相当径および主表面の円相当径の分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、この観点からはヨード含率は20モル%以下が好ましい。更には、ヨード含率は14モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましい。ヨード含率を低下させることにより平板粒子の粒子厚みを薄くしたり、球相当径および主表面の円相当径の分布の変動係数を小さくしたりすることが容易になる。

## 【0028】

本発明の乳剤は、主表面内の表面ヨード含率の分布の均一性が高いハロゲン化

銀平板粒子より成る。表面ヨード含率の絶対値に拘わらず、粒子の全投影面積の 50%以上が、1 粒子内における主表面内の表面ヨード含率の分布の変動係数が 30%以下であるハロゲン化銀平板粒子により占められることが、本発明の乳剤の特徴である。この変動係数は、好ましくは 20%以下である。この変動係数を小さくすることは、感度の向上、および圧力を加えたときの写真性能の変化を小さくする効果をもたらす。前記の効果は、本発明者等が、粒子厚みが 0.1  $\mu\text{m}$  以下の薄いハロゲン化銀平板粒子よりなる乳剤の感度と圧力特性を向上させるために行った検討の中で調製した乳剤試料の感度、圧力性と、主表面内の表面ヨード含率の分布の相対関係を調べたことにより帰納的に判明したことであり、従来の特許および文献にはなかった知見である。

## 【0029】

尚、表面ヨード含率の平均値は 2 モル%以上 8 モル%以下であることが、本発明の乳剤を含有するハロゲン化銀感光材料の保存性にとって好ましい。

## 【0030】

本発明における表面ヨード含率とは、粒子の最表面から 3 nm の深さまでの領域におけるヨード含率のことである。本発明においては、二次イオン質量分析法 (SIMS) によって検出することができる。SIMS は、本発明のハロゲン化銀平板粒子の主表面内の表面ヨード含率の分布を測定可能な空間分解能を有する分析法である。

## 【0031】

SIMS の中で特に好ましいのは、飛行時間型二次イオン分析法 (TOF-SIMS) である。TOF-SIMS については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」(丸善株式会社 1999 年発行) に記載されている。照射する 1 次イオンのビーム径を収束させて、そのイオンビームを走査して個々の走査箇所のヨードを検出することにより、ハロゲン化銀平板粒子の主表面内の表面ヨード含率の分布を測定する。

## 【0032】

例えば、Phi Evans 社製 TRIFT II 型 TOF-SIMS では、100 nm 程度の空間分解能で 1 個のハロゲン化銀粒子の表面ヨード含率の分布を測

定することが可能であり、主表面の円相当径が  $1.0 \mu\text{m}$  以上のハロゲン化銀平板粒子の主表面内の表面ヨード含率の分布を評価することが可能である。

#### 【0033】

$100 \text{ nm}$  間隔のメッシュ状に主表面内の表面ヨード含率を測定し、各測定点のヨード含率の値の平均値および標準偏差を算出する。前記の標準偏差と前記の平均値を用いて、関係式  $(\text{標準偏差} / \text{平均値}) \times 100 = \text{変動係数}(\%)$  で定義される値が、本発明における主表面内の表面ヨード含率の変動係数であり、本発明の乳剤は既述の通り該変動係数  $30\%$  以下の平板粒子が全投影面積の  $50\%$  以上を占める。主表面の円相当径が小さいと測定点の数が少なくなるため、表面ヨード含率の分布の均一性を評価することは困難であるが、主表面の円相当径が  $1.0 \mu\text{m}$  以上であれば測定点の数を通常で  $60$  以上は確保でき、表面ヨード含率の分布の均一性を評価することが可能である。

尚、測定試料としては、導電性基板上にハロゲン化銀粒子同士が重ならない様に散布したものをを用いる。

#### 【0034】

ハロゲン化銀粒子の最表面から  $3 \text{ nm}$  の深さまでの領域のハロゲン分布の評価は  $\text{TOF-SIMS}$  を用いて以下の測定条件で行う。一次イオンには  $\text{Ga}^+$  イオンを用いる。一次イオンの加速電圧を  $25 \text{ kV}$ 、電流値を  $60 \text{ pA}$  以下に設定することにより、 $100 \text{ nm}$  程度の空間分解能でのハロゲン分布測定が可能である。SIMS は破壊分析法であり、一次イオン照射部は当然破壊されるが、一次イオン照射部以外へのダメージの拡散を防ぐために、試料は  $-120^\circ\text{C}$  以下に冷却することが好ましい。1 度の測定では 1 個の粒子を測定視野に入れて測定し、複数個の粒子の粒子内ハロゲン分布を測定する場合には測定視野を変えて必要な粒子数だけ測定を繰り返して行えばよい。ハロゲン化銀粒子の最表面から  $3 \text{ nm}$  の深さまでの領域に対応した分析深さを得るには、一次イオンの加速電圧と電流値を前記値に設定して照射時間を調整することで達成できる。具体的には、J. F. Hamilton, Phil. Mag., 16, 1 (1967) を参考として作成した巨大な臭化銀粒子上にハロゲン組成を変えてハロゲン化銀層を形成したいくつかのハロゲン化銀粒子を使用し、予めいくつかの測定条件で粒子の中心部



のみの測定を行う。そして測定の結果、粒子の中心部に生じたクレーターの深さを原子間力顕微鏡（A F M）を用いて測定することにより、分析深さ 3 n m に相当する一次イオン照射時間を求めることができる。

## 【 0 0 3 5 】

また、ハロゲン化銀平板粒子の主表面から深さ d の位置の主表面と平行な平面内におけるハロゲン分布の測定は、一次イオンの照射を一定の条件でハロゲン化銀平板粒子の主表面全体を走査しながら繰り返し、深さ d の位置までハロゲン化銀平板粒子がエッチングされた時点で現れた面において、面内のハロゲン分布を測定することにより行う。このときの測定は、前述の主表面内のハロゲン分布の測定と同様の要領で行えばよい。ハロゲン化銀粒子がどの程度の深さまでエッチングされたかは、前記の A F M 測定で求められるエッチング深さと、一次イオンの照射時間×照射回数の値から見積もる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明においては、ハロゲン化銀平板粒子の厚みの 2 0 % の深さの位置の主表面と平行な平面内において、ヨード含率が最大となる測定点が、該平面の中心を囲む環状に分布することが、高い感度を得るためには有利であり好ましい。本発明で言う該平面の中心とは、該平面の輪郭線が成す図形を、相似の関係を維持しつつ、限りなく縮小した場合に収束する点のことであり、また環状とは、ヨード含率が最大となる測定点を結んでできる閉ループを意味する。本発明において沃化銀含量が最大となる測定点が該平面の中心を囲む環状に分布するとは、以下の（a）ないし（c）の条件を全て満たすことを指す。

## 【 0 0 3 7 】

（a）該平面の中心からあらゆる方位について、輪郭線までのヨード含率の変化を測定したとき、ヨード含率が最大となる測定点が全て、中心から輪郭線までの距離の 5 5 % 以遠にある。

## 【 0 0 3 8 】

（b）中心から各方位について、ヨード含率が最大となる測定点までの距離 L と中心から輪郭線までの距離 R の比の値  $L/R$  を求めたとき、これらの  $L/R$  の最大値と最小値の差が 0. 3 以下である。

## 【 0 0 3 9 】

(c) 中心から各方位について、ヨード含率の最大値を求めたとき、これらの最大値の変動係数が 3 0 % 以下である。

## 【 0 0 4 0 】

ただし前記において、(a) の測定を厳密に行うことは非常に困難である。その理由は、TOF-SIMS の一次イオンのビームを狙った位置に厳密に照射することが困難なこと、ビーム径の大きさが該平面の大きさに対して無視できない大きさであることによる。従って本発明においては、先ず該平面の全体について、前述した要領でヨード含率の分布を測定しておき、次いで該平面の中心と輪郭線を結ぶ線分の最寄の測定点のヨード含率の値を中心近傍から輪郭線に向かって順番に拾い出してプロットすることで、前記 (a) の測定に代用する。

尚、前記のヨード含率が最大となる測定点におけるヨード含率は、1 5 モル % 以上 4 0 モル % 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

本発明において、測定に用いる TOF-SIMS は、一次イオンによって破壊された箇所から放出される種々の二次イオンのうちの複数の種類を同時に計測することが可能なマルチチャンネル検出系を備えていることが好ましい。また、測定に用いる TOF-SIMS は、測定したハロゲン化銀平板粒子における測定点の位置と、該測定点に対応する測定値が表示できる機能を備えている必要がある。

## 【 0 0 4 2 】

測定に用いるハロゲン化銀乳剤から TOF-SIMS 測定用の試料を作製するためには、先ずハロゲン化銀乳剤の分散媒であるゼラチンをアクチナーゼ等の蛋白質分解酵素で分解し、遠心分離による上澄み除去と純水による洗浄を行ってハロゲン化銀粒子を取り出す必要がある。ハロゲン化銀粒子が感光材料の塗布膜中に存在する場合も、同様にバインダーのゼラチンを蛋白質分解酵素で分解し、遠心分離と洗浄を行うことで粒子を取り出すことが可能である。

## 【 0 0 4 3 】

増感色素がハロゲン化銀粒子に吸着している場合は、メタノール等のアルコー

ル類またはアルカリ性の水溶液を使用することで増感色素を除去すればよい。  
 取り出したハロゲン化銀粒子は、水中に分散した後、導電性の基板に塗布し乾燥して測定に使用する。導電性の基板としては、表面が平滑で、アルカリ金属等の測定に外乱を与えやすい元素が極力少なく、清浄であるものがよい。具体的には、半導体デバイスの作製に使われるような、鏡面研磨された単結晶シリコンウエハを、有機溶媒、強酸および純水等で十分洗浄したものをを用いることが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の乳剤は、ハロゲン化銀粒子全体の平均のヨード含率の絶対値に拘わらず、各ハロゲン化銀粒子の粒子全体の平均ヨード含率の粒子間での分布の変動係数が 2 0 % 以下であることが好ましい。より好ましくは 1 5 % 以下であり、特に好ましくは 1 0 % 以下である。

## 【 0 0 4 5 】

各ハロゲン化銀粒子の粒子全体のヨード含率は、E P M A ( X M A という名称もある) を用いることにより求めることが可能である。E P M A は、ハロゲン化銀粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作成し、電子ビームで照射した電子でハロゲン化銀粒子を励起することにより発生した X 線を分析することで、対象とするハロゲン化銀粒子の元素分析が行える。E P M A 法は測定方法の違いにより T E M ( 透過型) と S E M ( 走査型) に分類され、またそれぞれが W D S ( 波長分散型) と E D S ( エネルギー分散型) に分類される。E P M A 法を用いて電子ビームを照射したハロゲン化銀粒子から放射される銀及びヨードの特性 X 線強度を求めることにより、該ハロゲン化銀粒子のヨード含率を求めることができる。粒子間のヨード含率の分布の変動係数とは、少なくとも 6 0 個、より好ましくは 1 5 0 個、特に好ましくは 3 0 0 個以上の乳剤粒子のヨード含率を測定した際のヨード含率の標準偏差と平均ヨード含率を用いて、関係式 ( 標準偏差 / 平均ヨード含率)  $\times$  1 0 0 = 変動係数で定義される値である。個々の粒子のヨード含率測定は例えば欧州特許第 1 4 7, 8 6 8 号に記載されている。個々の粒子のヨード含率  $Y_i$  ( モル%) と各粒子の球相当径  $X_i$  (  $\mu$  m) の間には、相関がある場合とない場合があるが、相関がないことが望ましい。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の乳剤のハロゲン化銀平板粒子内におけるヨード分布については、粒子内部に前述のようにヨード含率の高い相が少なくとも1つ存在し、粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、ヨード分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。また、ヨード含率が急峻に変化する領域があってもよいし、ヨード含率の変化があらゆる部分で緩慢であってもよい。ただし、平板粒子に転位線を導入するためには、ヨード含率がある程度以上の急峻さで変化する領域が存在する方が好ましい場合が多い。

## 【 0 0 4 7 】

使用するEPMA法の装置は、前述のいずれの型であってもよいが、照射する電子ビームの径は、各々の粒子を識別するために必要な径以下に小さくする必要がある。また、電子ビームの照射による試料の損傷を極力防ぐために、測定温度は $-120^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却する必要がある。各測定点における積算時間は30秒間以上とることが必要である。

前記の他に、本発明の乳剤の平板粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、TOF-SIMS、EPMAの他にXPS、X線回折を用いて、ハロゲン化銀粒子表面の平均のハロゲン組成、ハロゲン化銀粒子内部にどのようなハロゲン組成の相があるかを各々調べることができる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の乳剤の平板粒子は、好ましくは転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57、(1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213、(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程電子線が透過しにくくなるので、高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して $200\text{kV}$ 以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる

。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の乳剤の平板粒子においては、外周部に転位線が導入されていることが好ましい。この外周部の転位線は外周にほぼ垂直であり、通常は平板粒子の中心から輪郭線（外周）までの距離の長さの  $x\%$  の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。この  $x$  の値は 5 5 以上 9 9 未満であり、好ましくは 7 0 以上 9 8 未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位線は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的におよそ (2 1 1) 方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の乳剤の平板粒子においては、全投影面積の 5 0 % 以上のハロゲン化銀粒子に対して外周部に転位線が導入されていることが好ましい。外周部に存在する転位線の本数は 1 粒子当たり 1 0 本以上であることが好ましく、1 粒子当たり 2 0 本以上であることがより好ましい。ここで言う粒子外周部とは、前述の  $x$  の値が 7 5 以上 1 0 0 以下の領域を指す。尚、この領域に各々の転位線の全長が収まっている必要はない。

## 【 0 0 5 1 】

また平板粒子の外周部の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、頂点近傍に局在していてもよいが、外周部の全域に渡って転位線を有している方が好ましい場合が多い。ここで言う平板粒子の頂点近傍とは、三角形状または六角形状の外表面を有している場合、平板粒子の中心と各頂点を結ぶ直線上の前記平板粒子の中心から 7 5 % の位置の点から、平板粒子の各頂点を作る 2 つの辺に垂線を下ろしたときにその垂線と、その辺で囲まれている部分のことであり、粒子の厚み全体にわたる三次元的領域をいう。

## 【 0 0 5 2 】

平板状粒子が丸みを帯びている場合には、各頂点はあいまいなものとなるが、

この場合でも外周に対して3つ又は6つの接線を求め、各接線の交点と平板粒子の中心とを結ぶ直線が、平板粒子の外周と交わる点を頂点として求めることができる。

転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数には明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本という程度には数えることが可能であり、明らかに、10本未満しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

#### 【0053】

次に、本発明における、乳剤製造工程について説明する。

#### 【0054】

ハロゲン化銀平板乳剤の粒子形成工程は通常、核形成、熟成ならびに成長の基本的に3工程より成る。核形成の工程においてはUS4713320号およびUS4942120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、US4914014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明のハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤の核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においてはUS5254453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、US5013641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の乳剤の熟成工程において有効である場合がある。

#### 【0055】

成長工程においてはUS5248587号記載の低温で成長をおこなうこと、US4672027号、およびUS4693964号に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明の乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

#### 【0056】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平 1 0 - 1 4 8 8 9 7 号及び特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 2 号に記載されている化学修飾ゼラチン、あるいは US 4 7 1 3 3 2 0 号および US 4 9 4 2 1 2 0 号に記載のメチオン含量の少ないゼラチンを用いるのが好ましい。特に前者の化学修飾ゼラチンについては、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも 2 個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、コハク化ゼラチンまたはトリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい。該化学修飾ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して 5 0 % 以上、好ましくは 7 0 % 以上がよい。

## 【 0 0 5 7 】

本発明の乳剤では、平板粒子の成長工程の途中でヨード含率が 1 5 モル % 以上 4 0 モル % 以下の高ヨード含有相を形成する工程を経て製造されることが好ましい。この工程は、平板粒子内部に前述したようなヨード分布を持たせたり転位線を導入したりするために行う工程であり、感度および圧力特性の向上をもたらす。本工程について説明する。

## 【 0 0 5 8 】

前記の高ヨード含有相は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子上に、直接的にヨード含率が 1 5 モル % 以上 4 0 モル % 以下の相を形成することにより設けてもよいし、一旦沃化銀相ないしは 4 0 モル % 以上のヨードを含有する相を形成し、しかる後にヨード含率の低い相との間で再結晶化を起こさせることにより設けてもよい。

## 【 0 0 5 9 】

該高ヨード含有相の具体的な形成方法としては、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に対して、沃化カリウム水溶液等の形の沃化物イオンを含む水溶液を添加する方法、前記の沃化物イオンを含む水溶液と硝酸銀水溶液等の銀イオンを含む水溶液をダブルジェット法を用いて添加する方法、特開平 2 - 6 8 5 3 8 号に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法、特開平 1 - 1 8 3 4 1 7 号等に示されている沃化銀微粒子乳剤に代表される難溶性ハロゲン化

銀乳剤を添加する方法等のいずれであってもよい。但し、これらの中では、沃化物イオン放出剤を用いる方法、または難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加する方法が、ハロゲン化銀粒子内および粒子間の沃化銀含量のばらつきを小さくできる点で有利であり好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

沃化物イオン放出剤を用いる方法で前記の高ヨード含有相を形成する場合は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子および該平板粒子上に沈着するヨード含有相の溶解度が低く、かつヨードが該平板粒子外周部に選択的に沈着する条件下で、沃化物イオンを沃化物イオン放出剤より放出させることが好ましい。具体的には、沃化物イオン放出時の温度は28℃～45℃とし、pAgは8.0～10.5とすることが好ましい。特に温度については、高すぎる温度とした場合、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じやすく、その場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。前記の好ましい温度およびpAgの条件下で沃化物イオンを放出させると、該平板粒子外周部には、実質的に沃化銀あるいはヨード含量が40モル%を超えるヨード含有相が沈着する。その後、このヨード含有相の外側に臭化銀あるいはヨード含量の少ない沃臭化銀、塩沃臭化銀を沈着させると、前記のヨード含有相の間で再結晶化が起こり、結果的にヨード含量が15モル%～40モル%の高ヨード含有相を形成することができる。この高ヨード含有相は、一応、前記のホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面を全て被覆するように形成されるが、ヨードの分布はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を囲む領域に偏る傾向があり、特に頂点近傍に偏る傾向がある。

## 【 0 0 6 1 】

沃化物イオン放出剤の量が十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が十分であれば、該高ヨード含有相はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲む様に分布するが、沃化物イオン放出剤の量が不十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が不十分なときは、ハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができない場合がある。

前者の場合、主表面から粒子厚みの20%の深さの位置の主表面と平行な平面



内のヨード分布は、前記の高ヨード含有相が平面の中心を囲む環状に存在することになるが、後者の場合は高ヨード含有相が存在しない隙間ができてしまい、高ヨード含有相の分布が環状にはならない。

## 【 0 0 6 2 】

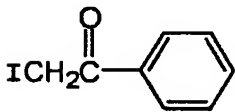
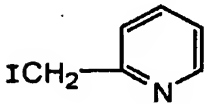
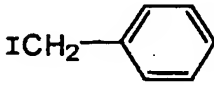
また、沃化物イオン放出剤の量が過剰で、高ヨード含有相の銀量比率が過剰であるとき、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じる場合がある。その場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。従って、沃化物イオン放出剤は適切な量の範囲内で用いる必要がある。この適切な量の範囲は、概ねハロゲン化銀粒子全体の銀量に対して 0.7 ～ 7 モル% の範囲内にあるが、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の大きさ、高ヨード含有相形成後に形成するシェル部の厚み等により異なる。そのため、各乳剤の調製条件毎に沃化物イオン放出剤の量を変えた試料を調製し、前述のヨード分布を比較することにより、沃化物イオン放出剤の適切な量を求める必要がある。

## 【 0 0 6 3 】

本発明で好ましく用いることのできる沃化物イオン放出剤は、特開平 2 - 6 8 5 3 8 号、同 1 1 - 2 9 5 8 3 6 号に記載されている化合物である。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

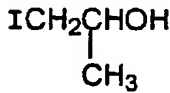
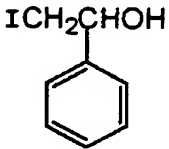
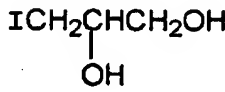
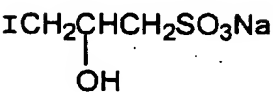
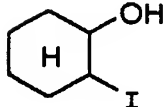
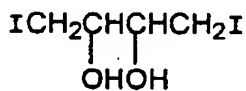
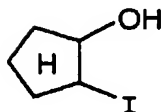
## 【 0 0 6 4 】

【化 1】

- |     |   |      |  |
|-----|---|------|--|
| (1) | $\text{ICH}_2\text{COOH}$   | (2)  | $\text{ICH}_2\text{CONH}_2$  |
| (3) | $\text{ICH}_2\text{CN}$   | (4)  | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$   |
| (5) | $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  | (6)  |  |
| (7) |  | (8)  |  |
| (9) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$                                     | (10) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{CH}_3$                                    |

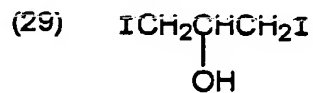
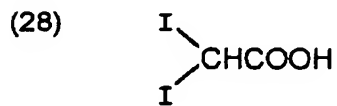
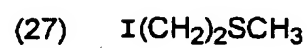
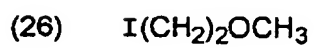
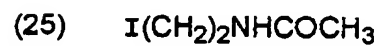
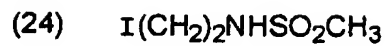
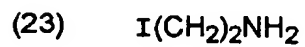
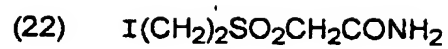
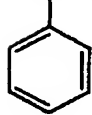
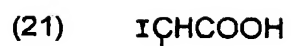
【 0 0 6 5】

【化 2】

- |      |   |      |  |
|------|---|------|--|
| (11) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  | (12) | $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$   |
| (13) | $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  | (14) |  |
| (15) |  | (16) |  |
| (17) |  | (18) |  |
| (19) |  | (20) |  |

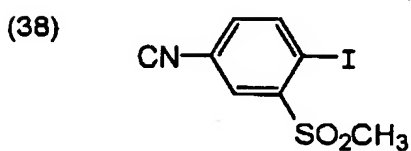
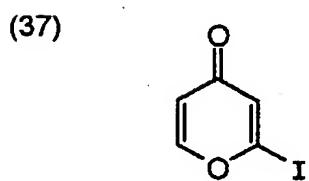
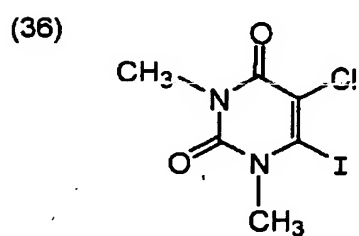
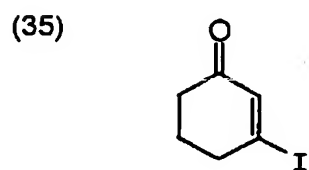
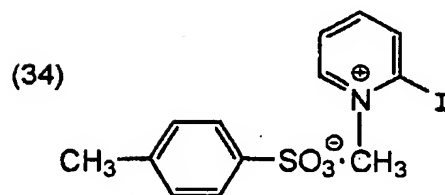
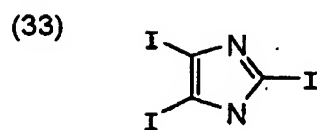
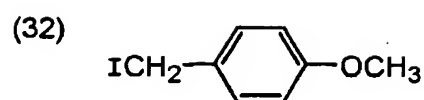
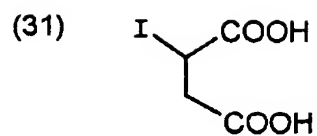
【 0 0 6 6】

【化 3】



【 0 0 6 7 】

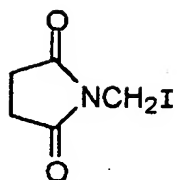
【化 4】



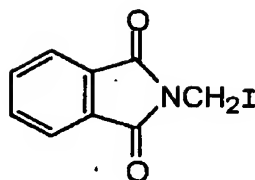
【0068】

【化 5】

(39)



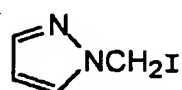
(40)



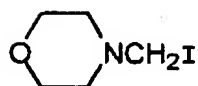
(41)



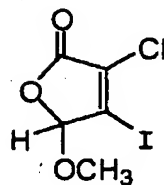
(42)



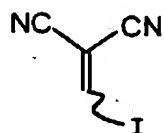
(43)



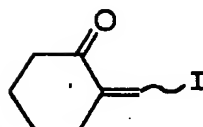
(44)



(45)

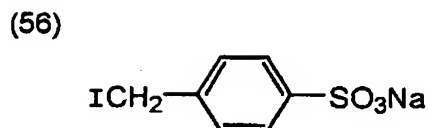
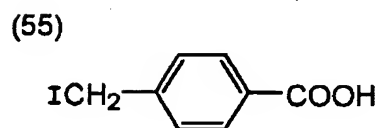
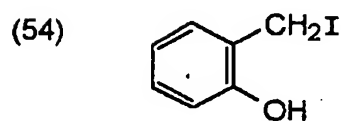
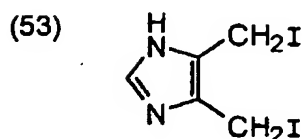
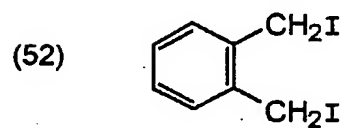
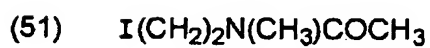
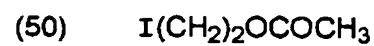
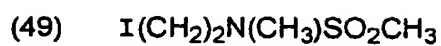
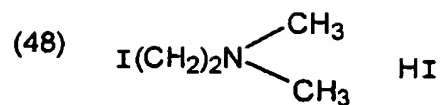
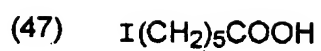


(46)



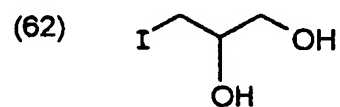
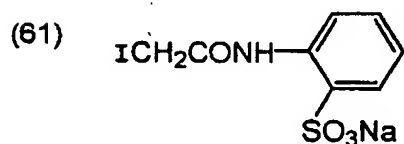
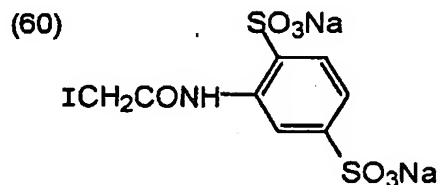
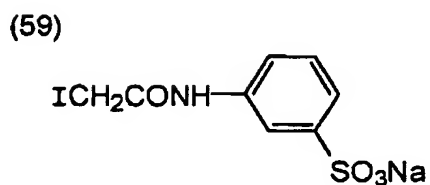
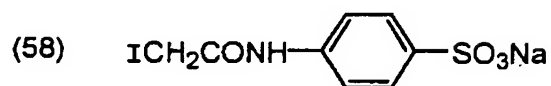
【 0 0 6 9 】

【化 6】



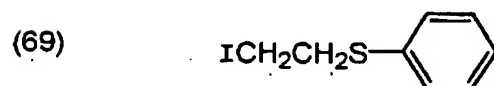
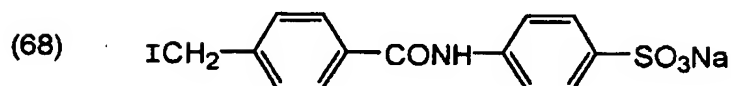
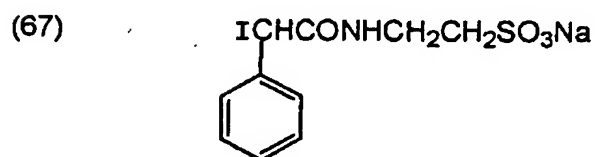
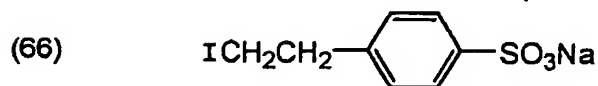
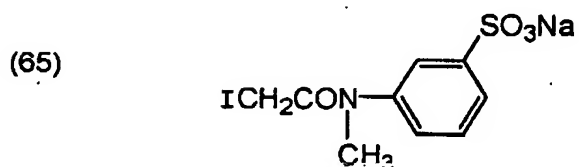
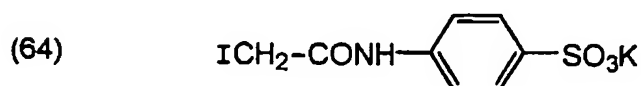
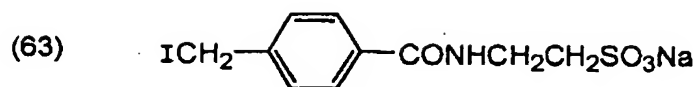
【 0 0 7 0 】

【化 7】



【0071】

【化8】



【0072】

これらの化合物は、pH 7～10の雰囲気下において、亜硫酸ナトリウム等の求核性の化合物と反応させることにより、沃化物イオンを放出する。沃化物イオンを放出させる際は、先ず前記の沃化物イオン放出剤をホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加し、均一に分散するまで攪拌した後にpHを調節し、次いで求核性の化合物を添加する様な添加順序にすることが好ましい。

【0073】

一方、難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加する方法で前記の高コード含有相を形成

する場合においても、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子および該平板粒子上に沈着する高ヨード含有相の溶解度が低い条件下で、高ヨード含有相を形成することが好ましい。具体的には、温度は35℃～55℃とし、pAgは8.0～10.5とすることが好ましい。

## 【0074】

添加する難溶性ハロゲン化銀乳剤は、沃化銀または沃臭化銀の微粒子より成る乳剤であり、好ましくは沃化銀微粒子より成る乳剤である。これらの微粒子のサイズは、20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。また、微粒子の粒子サイズ分布の変動係数は、20%以下であることが好ましい。

## 【0075】

具体的な高ヨード含有相の形成方法としては、成長工程中のホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器とは別の混合器で水溶性銀塩と水溶性ハライドを混合することにより沃化銀または沃臭化銀の微粒子を生成せしめ、該微粒子を生成後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器に供給することにより前記の高ヨード含有相の形成を行う。

## 【0076】

更には、前記の微粒子の供給と同時並行して、水溶性銀塩と水溶性ハライドをダブルジェット法でホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器に供給することが好ましい。好ましい例の1つは、前記の混合器で生成した沃化銀微粒子、硝酸銀水溶液および臭化カリウム水溶液を添加することにより前記の高ヨード含有相を形成する方法である。

## 【0077】

前記の微粒子の供給と同時並行して水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を行うとは、必ずしも微粒子の供給の開始／終了時間が、水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給の開始／終了時間と全く同じになることを意味しない。前記反応容器への微粒子の供給と、水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給が重なる時期があるという意味である。

## 【0078】



好ましくは、微粒子の供給を先に開始し、それから1秒ないしは30秒程度後に水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を開始する。また、微粒子の供給を先に終了させた後に水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を終了させることが好ましい。微粒子の供給終了から水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給終了までの時間は、10秒ないしは5分程度が好ましい。

また、微粒子の供給と同時並行して水溶性銀塩のみ供給する場合も好ましい場合がある。但し、その場合、前記反応容器中の銀イオンとハロゲンイオンのバランスが銀イオン過剰にならないように注意する必要がある。

#### 【0079】

前記の沃化銀または沃臭化銀の微粒子を生成させる混合器の構造については、密閉型攪拌槽に水溶性銀塩と水溶性ハライドを供給するための供給口を各々少なくとも1つ持ち、かつ生成した沃化銀または沃臭化銀微粒子を排出するための排出口を少なくとも1つ持った構造であって、更に密閉型攪拌槽内に互いに逆向きに回転駆動される2つの攪拌羽根を持ち、該攪拌羽根が各々に近接する槽壁の外側に配置された外部磁石と磁気カップリング関係を有し、該外部磁石に接続された駆動源により回転駆動されるものが好ましい。このような混合器の具体的な例は特開平10-239787号に開示されている。

#### 【0080】

前記の混合器を用いることにより、生成する微粒子のサイズを非常に小さくすることが可能である。沃化銀微粒子の場合、球相当径の平均が10nm以下である微粒子を生成することが可能である。微粒子のサイズを小さくすることで、粒子厚みの薄い平板粒子や粒子サイズが小さい平板粒子を成長させることが容易になる。

また、微粒子のサイズを小さくするために重要な要件として、混合器に導入される水溶性銀塩と水溶性ハライドの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間がある。本発明で添加液が混合器の混合空間に滞在する時間 $t$ は、下記によって表される。

#### 【0081】

$$t = v / (a + b + c)$$

v : 混合器の混合空間の体積

a : 水溶性銀塩溶液の添加流速

b : 水溶性ハライド溶液の添加流速

c : 分散媒溶液の添加流速

上記の式において、cの分散媒溶液の添加流速とは、混合器で生成した微粒子が凝集せずに安定なコロイドとして存在するために必要な分散媒溶液の添加流速のことである。滞在時間が長いと混合器内で生成した微粒子が成長を起こしてより大きいサイズになり、かつそのサイズ分布が広がるため、好ましくない。

前記tの値は、好ましくは10秒以下、より好ましくは2秒以下、更に好ましくは1秒以下である。

#### 【0082】

なお、前記の分散媒としては通常ゼラチンを用いる。特に、重量平均分子量が1000から8万の低分子量ゼラチンが好ましく用いられる。

また、混合器に添加する分散媒溶液は単独で混合器に添加してもよいし、水溶性ハライド溶液と予め混合した状態で添加してもよい。水溶性銀塩溶液と分散媒溶液を予め混合した状態で添加することもできるが、銀イオンとゼラチンが反応して銀コロイドを生成する性質があるため取り扱いが難しい。

#### 【0083】

混合器に添加される分散媒溶液及び分散媒を含む水溶性ハライドまたは水溶性銀塩の溶液中の分散媒濃度は、好ましくは1%以上20%以下である。

#### 【0084】

上記の好ましい条件下で、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の上にヨード含率が15モル%～40モル%の高ヨード含有相を形成することができる。この高ヨード含有相は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面を全て被覆するように形成される。ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面の最も外側の部位をpAgが6.3～8.3の比較的低いpAg下で形成すると、ヨードをホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を囲む領域に多く分布させることができ、好ましい場合がある。

#### 【0085】

添加する沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量が十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が十分であれば、該高ヨード含有相はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができるが、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量が不十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が不十分なときは、ハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができない場合がある。

## 【 0 0 8 6 】

前者の場合、主表面から粒子厚みの 2 0 % の深さの位置の主表面と平行な平面内のヨード分布は、前記の高ヨード含有相が平面の中心を囲む環状に存在することになるが、後者の場合は高ヨード含有相が存在しない隙間ができてしまい、高ヨード含有相の分布が環状にはならない。

## 【 0 0 8 7 】

また、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量が過剰で、高ヨード含有相の銀量比率が過剰であるとき、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じる場合がある。その場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。従って、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子は適切な量の範囲内で用いる必要がある。この適切な量の範囲は、概ねハロゲン化銀粒子全体の銀量に対して 0 . 7 ~ 7 モル % の範囲内にあるが、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の大きさ、高ヨード含有相形成後に形成するシェル部の厚み等により異なる。そのため、各乳剤の調製条件毎に沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量を変えた試料を調製し、前述のヨード分布を比較することにより、適切な量を求める必要がある。

## 【 0 0 8 8 】

本発明において、ハロゲン化銀平板粒子に転位線を導入する方法としては、前述の高ヨード含有相を形成する場合に用いる方法と同じ方法を用いることができる。転位線を導入するためには、高ヨード含有相とそれに隣接する相のヨード含率の差を大きくしたり、高ヨード含有相の銀量比率を適切な値に設定したりすればよい。

## 【 0 0 8 9 】

前記の高ヨード含有相の形成を行った後の成長は、好ましくは臭化銀である。

沃臭化銀を成長させる場合には、ヨード含率は該層に対して好ましくは3モル%以内である。該層の銀量比率は、完成平板粒子乳剤の全銀量を100とした時に、好ましくは5以上50以下である。最も好ましくは10以上35以下である。この層を形成する時の温度およびpBrは特に制限はないが温度は30℃以上85℃以下が通常用いられ、好ましくは35℃以上70℃以下、より好ましくは40℃以上55℃以下が用いられる。pAgについては、6.5以上10以下であることが好ましく、7.5以上9以下であることがより好ましい。

## 【0090】

本発明の乳剤において、ハロゲン化銀粒子内部の少なくとも一部に正孔捕獲ゾーンを設けることは、感度／粒状比の向上に特に有効である。ここで正孔捕獲ゾーンとは、いわゆる正孔、例えば光励起によって生じた光電子と対で生じる正孔を捕獲する機能を有する領域のことを指す。このような正孔捕獲ゾーンを設ける方法としてはドーパントを用いた方法等もあるが、本発明では意図的な還元増感によって設けることが望ましい。

## 【0091】

本発明の乳剤における意図的な還元増感とは、還元増感剤を添加することにより正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内の一部または全部に導入する操作を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し感度を高めることが可能となる。

## 【0092】

還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の乳剤における還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルの範囲が適当である。

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類

、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

【 0 0 9 3 】

本発明の乳剤において好ましくは、核形成および物理熟成終了後から粒子成長終了直前の間のいずれかの時期に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。粒子成長終了以降に還元増感剤を添加して粒子表面に正孔捕獲性銀核を導入することも、本発明においては可能である。

【 0 0 9 4 】

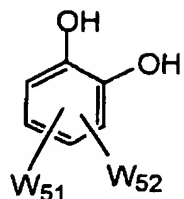
粒子成長時に還元増感剤を添加すると、形成された銀核の一部は粒子内部にとどまり得るが、一部はしみだすことにより粒子表面にも銀核を形成する。本発明においては、このしみだした銀核も正孔捕獲性銀核として利用することが好ましい。

【 0 0 9 5 】

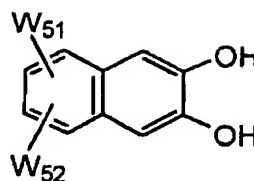
本発明の乳剤においては、正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内部に形成するために粒子成長途上の工程で意図的な還元増感を行なう際には、一般式 (I-1) または一般式 (I-2) の化合物の存在下で行なうことが必要である。推測ではあるが、一般式 (I-1) または一般式 (I-2) の化合物は、酸化性のラジカルによる銀核の酸化を防止することで、正孔捕獲性銀核のみを安定的に形成せしめる働きがあるものと思われる。また、一般式 (I-1) および一般式 (I-2) の化合物自体が還元増感剤となり得るので、これらの化合物の添加量が十分であれば、他の還元増感剤が不要となる場合もある。ここで粒子成長途上の工程には、最終的な脱塩を行った後の工程、例えば化学増感の工程等で銀塩水溶液や微粒子ハロゲン化銀等が添加されることによりハロゲン化銀粒子が結果的に成長する工程は含まれない。

## 【化 9】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



## 【0096】

一般式 (I-1) および (I-2) において、 $W_{51}$ 、 $W_{52}$  は各々独立にスルホ基または水素原子を表す。但し、 $W_{51}$ 、 $W_{52}$  の少なくとも1つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、3, 5-ジスルホカテコールジナトリウム塩、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。好ましい添加量は添加する系の温度、p B r、p H、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化し得るが、一般にはハロゲン化銀1モル当たり0.0005モルから0.5モル、より好ましくは0.003モルから0.03モルが用いられる。

## 【0097】

本発明の乳剤においては、脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイドに分散することが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のp Hも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のp A gも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。水洗後の分散に用いる保護コロイドには

通常はゼラチンを用いるが、特に、重量平均分子量28万以上の成分を30質量%以上含有するような平均分子量の大きいアルカリ処理骨ゼラチンを用いると有利な場合がある。

## 【0098】

本発明の乳剤においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感等のカルコゲナイド増感；金増感、パラジウム増感等の貴金属増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の製造法で製造される乳剤は、目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

## 【0099】

本発明の乳剤は、特にセレン増感することにより更なる感度向上が可能である。本発明で用いられ得るセレン増感について説明する。本発明で用いられ得るセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

## 【0100】

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげら

れる。

#### 【 0 1 0 1 】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述べたが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえば、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

#### 【 0 1 0 2 】

本発明の乳剤で用いられ得る非不安定型セレン化合物としては、特公昭 4 6 - 4 5 5 3 号、特公昭 5 2 - 3 4 4 9 2 号および特公昭 5 2 - 3 4 4 9 1 号に記載の化合物が挙げられる。非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体が挙げられる。

#### 【 0 1 0 3 】

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は 1 種に限られず、上記セレン増感剤の 2 種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

#### 【 0 1 0 4 】

本発明の乳剤で使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-8}$  モル以上である。より好ましくは  $1 \times 10^{-7}$  モル以上であり、且つ  $5 \times 10^{-5}$  モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は、好ましくは  $40^{\circ}\text{C}$  以上であり、且つ  $80^{\circ}\text{C}$  以下である。p A g および p H は任意である。例えば p H については、4 か



ら 9 までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【 0 1 0 5 】

セレン増感は硫黄増感又は貴金属増感と、あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい。また本発明の乳剤においては、好ましくはチオシアン酸塩を化学増感時にハロゲン化銀乳剤に添加する。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モルから  $1 \times 10^{-2}$  モル、より好ましくは  $5 \times 10^{-5}$  モルから  $5 \times 10^{-3}$  モルである。

【 0 1 0 6 】

前述の化学増感以外のカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せも、本発明のハロゲン化銀乳剤に対して好ましく使用でき、ジェームス (T.H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第 4 版、マクミラン社刊、1977 年、(T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76 頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー 120 巻、1974 年 4 月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34 巻、1975 年 6 月、13452、米国特許第 2,642,361 号、同 3,297,446 号、同 3,772,031 号、同 3,857,711 号、同 3,901,714 号、同 4,266,018 号、および同 3,904,415 号、並びに英国特許第 1,315,755 号に記載されるように  $pA g 5 \sim 10$ 、 $pH 5 \sim 8$  および温度  $30 \sim 80^{\circ}C$  において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム 2 価塩または 4 価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_6$  または  $R_2PdX_4$  で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアン

モニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

## 【0107】

具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_6$ または $K_2PdBr_4$ が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は $1 \times 10^{-3}$ から $5 \times 10^{-7}$ モルである。

## 【0108】

硫黄増感剤としては、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

## 【0109】

いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

## 【0110】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類

等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

## 【0111】

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16、P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

## 【0112】

本発明の乳剤を調製する際、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタシヤル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。CaおよびMgについては前述したが、その他にも、Sr、Ba、Al、Sc、Y、LaCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアナト、チオシアナト、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせて用いてよい。

## 【0113】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例 HCl、HBr など）あるいはハロゲン化アルカリ（例 KCl、NaCl、KBr、NaBr など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば AgNO<sub>3</sub>）あるいはハロゲン化アルカリ水溶性（例えば NaCl、KBr、KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。米国特許第 3, 772, 031 号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te 以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

## 【0114】

本発明の乳剤で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3, 271, 157 号、同第 3, 531, 289 号、同 3, 574, 628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等に記載された (a) 有機チオエーテル類、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号等に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) アンモニア、(f) チオシアネート等があげられる。特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-5}$  モル以上  $1 \times 10^{-2}$  モル以下である。

## 【0115】

本発明の乳剤においては、銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。ここで

銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{OK}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnOK}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

## 【0116】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

本発明の乳剤において好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。特に好ましくは特開平2-191938号等に記載されているような、チオスルホン酸塩である。

上記の銀に対する酸化剤の添加時期は、意図的な還元増感の開始前、開始後の還元増感中、還元増感終了直前または直後のいずれも可能であって、また数回に分けて添加してもよい。添加量は酸化剤の種類により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの添加量で好ましく用いられる。

## 【0117】

本発明の乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリ

を防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

## 【0118】

たとえば米国特許第3, 954, 474号、同3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

## 【0119】

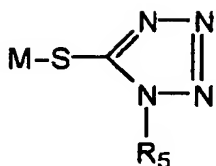
ハロゲン化銀乳剤のカブリを低減し、かつ保存時のカブリ増加を抑える目的で特に有用な化合物として、特開平4-16838号に記載されている水溶性基を有するメルカプトテトラゾール化合物が挙げられる。また、前記公開特許にはメルカプトテトラゾール化合物と、メルカプトチアジアゾール化合物を組み合わせ使用することで保存性を高めることが開示されている。特に、一般式（II-1）で表される水溶性メルカプトテトラゾール化合物と、一般式（II-2）で表

される水溶性メルカプトトリアゾール化合物を組み合わせて用いると、保存性の改良効果が著しい。

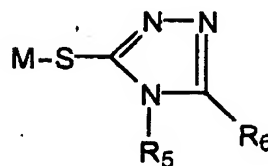
【0120】

【化10】

一般式 (II-1)



一般式 (II-2)



【0121】

一般式 (II-1) において、 $R_5$  は  $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-OH$  および  $NHR_2$  から成る群から選ばれた少なくとも1種で置換された有機残基であり、具体的には炭素数1～10のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、シクロヘキシル）、炭素数6～14のアリール基（例えばフェニル、ナフチル）、を示す。

【0122】

一般式 (II-1) の  $R_5$  で表される各基は更に置換されていても良く、置換基としては以下のものが挙げられる。

【0123】

ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨ素）、シアノ基、ニトロ基、アンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ）、ホスホニオ基、スルホ基（塩を含む）、スルフィノ基（塩を含む）、カルボキシ基（塩を含む）、ホスホノ基（塩を含む）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ヒドラジノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、アルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、アルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリノ）、アルコキシ基（例えば、メトキシ

、エトキシ、ブチルオキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-ナフチルオキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アミノ基(例えば、無置換のアミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アリニノ)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、ウレイド基(例えば、無置換のウレイド基、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ)、アリールスルホニルアミノ基(例えば、フェニルスルホニルアミノ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えば、フェニルスルホニルオキシ)、アルキルスルホニル基(例えば、メシル)、アリールスルホニル基(例えば、トシル)、アルコキシスルホニル基(例えば、メトキシスルホニル)、アリールオキシスルホニル基(例えば、フェノキシスルホニル)、スルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル)、アルコキシスルフィニル基(例えば、メトキシスルフィニル)、アリールオキシスルフィニル基(例えば、フェノキシスルフィニル)、リン酸アミド基(例えば、N, N-ジエチルリン酸アミド)などである。これらの基はさらに置換されていてもよい。また、置換基が2つ以上ある時は同じであっても、異なってもよい。

【0124】

ここで $R_5$ の置換基- $SO_3M$ 、- $COOM$ 、- $OH$ および- $NHR_2$ が2個以



上あるときは同じであっても異っていてもよい。

一般式 (I I - 1) において、 $R_2$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-COR_3$ 、 $-CO_2R_3$ 、または $-SO_2R_3$ を表し、 $R_3$ は水素原子、炭素数1～20のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、オクタデシル）、炭素数6～20のアリール基（例えばフェニル、ナフチル）を表す。これらの基は、 $R_5$ の置換基として挙げた置換基が置換していてもよい。

#### 【0125】

一般式 (I I - 1) において、 $M$ は、水素原子、アルカリ金属原子（例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなど）、四級アンモニウム基（例えばアンモニオ基、テトラメチルアンモニオ基、ベンジルトリメチルアンモニオ基、テトラブチルアンモニオ基など）または四級ホスホニウム基（例えばテトラメチルホスホニオ基など）を表す。

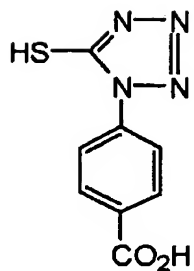
#### 【0126】

一般式 (I I - 1) において、好ましくは $R_5$ は $-SO_3M$ が置換したフェニル基、 $-COOM$ が置換したフェニル基、 $-NHR_2$ が置換したフェニル基、 $-SO_3M$ が置換した炭素数1から4のアルキル基、 $-COOM$ が置換した炭素数1から4のアルキル基であり、 $R_2$ は水素原子、炭素数1から4のアルキル基、 $-COR_3$ であり、 $R_3$ は水素原子、親水性基（例えばカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基）の置換した炭素数1から4のアルキル基であり、 $M$ は水素原子、ナトリウム原子である。より好ましくは $R_5$ は $-SO_3M$ が置換したフェニル基、 $-COOM$ が置換したフェニル基である。以下に一般式 (I I - 1) で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

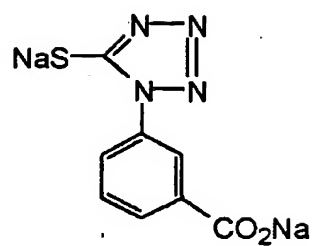
#### 【0127】

【化 11】

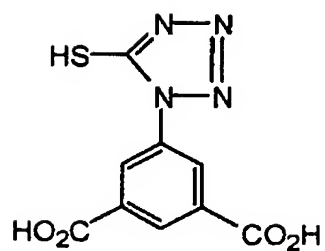
II-1-1



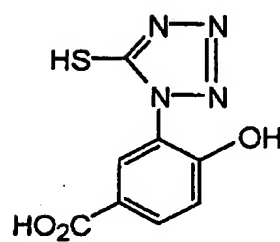
II-1-2



II-1-3



II-1-4



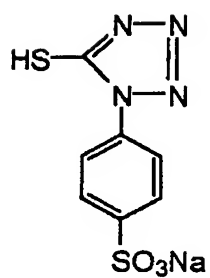
【0128】

【化 1 2】

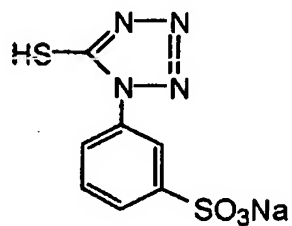
II-1-5



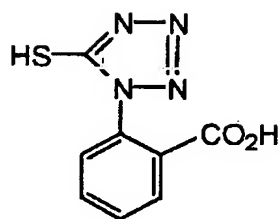
II-1-6



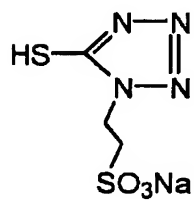
II-1-7



II-1-8



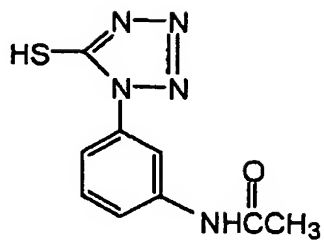
II-1-9



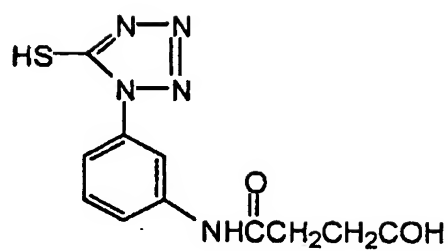
【0 1 2 9】

【化 1 3】

II-1-10



II-1-11



【0 1 3 0】

一般式 (II-2) のM、およびR<sub>5</sub>は一般式 (II-1) のM、およびR<sub>5</sub>と

同義である。一般式 (I I - 2) おいて、 $R_6$  は水素原子、炭素数が 1 から 10 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基など)、炭素数 6 ~ 15 のアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基など)、を表し、アルキル基またはアリール基は一般式 (I I - 1) の  $R_5$  の置換基に挙げた置換基が置換されていてもよい。

## 【0131】

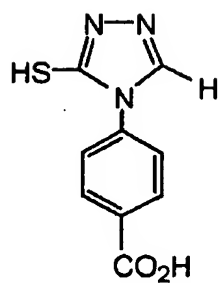
一般式 (I I - 2) において、好ましくは  $R_6$  は水素原子、炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基であり、 $R_5$  は  $-SO_3M$  が置換したフェニル基、 $-COOM$  が置換したフェニル基、 $-NHR_2$  が置換したフェニル基、 $-SO_3M$  が置換した炭素数 1 から 4 のアルキル基、 $-COOM$  が置換した炭素数 1 から 4 のアルキル基であり、 $R_2$  は水素原子、炭素数 1 から 4 のアルキル基、 $-COR_3$  であり、 $R_3$  は水素原子、親水性基 (例えばカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基) の置換した炭素数 1 から 4 のアルキル基であり、 $M$  は水素原子、ナトリウム原子である。より好ましくは  $R_6$  は水素原子であり、 $R_5$  は  $-SO_3M$  が置換したフェニル基、 $-COOM$  が置換したフェニル基である。

以下に一般式 (I I - 2) で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

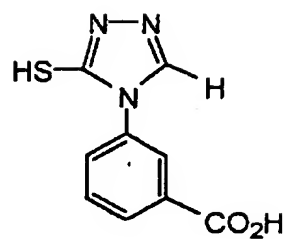
## 【0132】

【化 1 4】

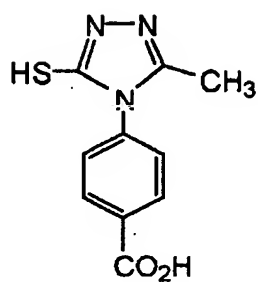
II-2-1



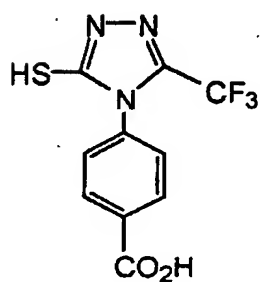
II-2-2



II-2-3



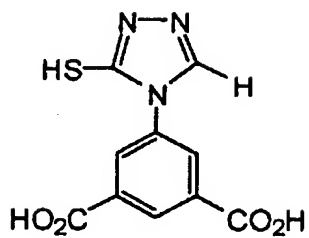
II-2-4



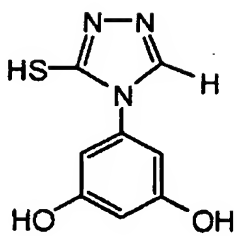
【 0 1 3 3】

【化 1 5】

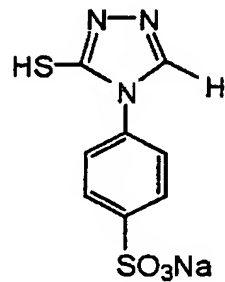
II-2-5



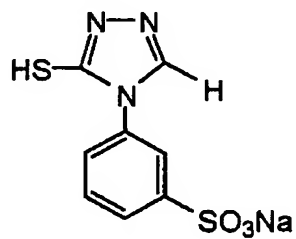
II-2-6



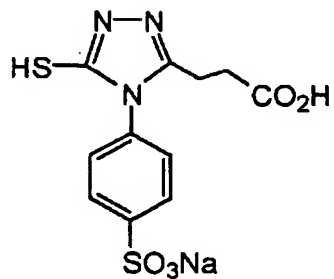
II-2-7



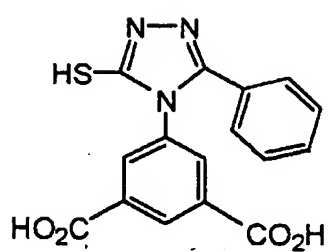
II-2-8



II-2-9



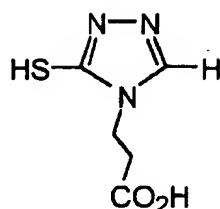
II-2-10



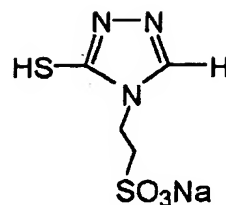
【0134】

【化16】

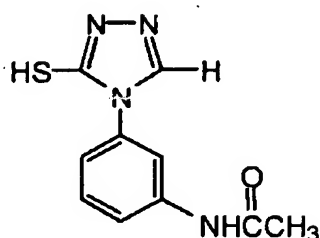
II-2-11



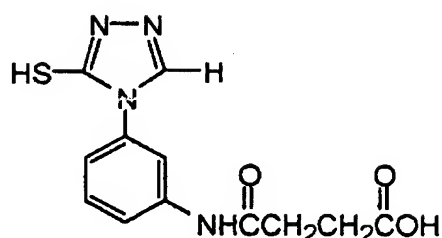
II-2-12



II-2-13



II-2-14



【0135】

一般式 (II-1)、または一般式 (II-2) で表わされる化合物はハロゲン化銀乳剤層、親水性コロイド層 (中間層、表面保護層、イエローフィルター層、アンチハレーション層など) に含有させられる。ハロゲン化銀乳剤層または、その隣接層に含有させることが好ましい。

一般式 (II-1)、または (II-2) で表わされる化合物の添加量は、総量としてハロゲン化銀 1 モル当り、 $1 \times 10^{-6}$  モルないし  $1 \times 10^{-1}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6}$  モルないし  $5 \times 10^{-3}$  モルの範囲で使用される。一般式 (II-1) の化合物と、(II-2) の化合物の併用モル比率は任意であるが、好ましくは 99.5 : 0.5 から 50 : 50 である。特に 99 : 1 から 70 : 30 の様に (II-2) の化合物を少量併用することが好ましい。

【0136】

前述以外に、本発明の乳剤の保存時のカブリ増加を抑える方法として、乳剤製造工程において亜塩素酸塩を添加することが非常に有効である。亜塩素酸塩は、亜塩素酸基と、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム基との塩であればいずれでもよいが、水溶性の高い塩が好ましい。中でも亜塩素酸ナトリウ

ム、亜塩素酸カリウムは特に好ましい。

乳剤製造工程における亜塩素酸塩の添加時期については特に制限はなく、ハロゲン化銀粒子形成工程、脱塩工程、分散工程、あるいは化学増感工程のいずれで添加しても効果を発現するが、あえて言うと化学増感の終了直前が好ましい。

亜塩素酸塩の添加量については、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8}$  モル以上  $10^{-3}$  モル以下で用いればよいが、 $10^{-6}$  モル以上  $10^{-4}$  モル以下で用いることが好ましい。

#### 【0137】

本発明の乳剤は、メチン色素類その他の増感色素によって分光増感されることが好ましい。用いることのできる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ポロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

#### 【0138】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の 5~6 員異節環核を適用することができる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第 2

、688、545号、同2、977、229号、同3、397、060号、同3、522、052号、同3、527、641号、同3、617、293号、同3、628、964号、同3、666、480号、同3、672、898号、同3、679、428号、同3、703、377号、同3、769、301号、同3、814、609号、同3、837、862号、同4、026、707号、英国特許第1、344、281号、同1、507、803号、特公昭43-4936号、同53-12、375号、特開昭52-110、618号、同52-109、925号に記載されている。

## 【0139】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を本発明の乳剤中に含めてもよい。

## 【0140】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3、628、969号、および同第4、225、666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113、928号に記載されているように化学増感に先立って行なうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4、225、666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4、183、756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。本発明の乳剤への増感色素の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $1.0 \times 10^{-4}$ モル以上で用いることが好ましく、より好ましくは約 $1.5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルが有効である。

## 【0141】

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる



層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I Rカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0 5 6 5 0 9 6 A 1号（1 9 9 3年1 0月1 3日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

## 【0 1 4 2】

1. 層構成：6 1 頁 2 3 - 3 5 行、6 1 頁 4 1 行 - 6 2 頁 1 4 行、
2. 中間層：6 1 頁 3 6 - 4 0 行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁 1 5 - 1 8 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁 2 1 - 2 5 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁 2 6 - 3 0 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁 3 1 - 3 4 行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5 - 4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1 - 4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3 - 4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行 - 5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行 - 6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：6 3 頁 6 - 9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0 - 1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4 - 3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2 - 4 3 行、
16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9 - 5 0 行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（R D）I t e m 1 7 6 4 3（1 9 7 8年1 2月）、同I t e m 1 8 7 1 6（1 9 7 9年1 1月）及び同I t e m 3 0 7 1 0 5（1 9 8 9年1 1月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載箇所を示す。

## 【0 1 4 3】

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
(1) 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
(2) 感度上昇剤		648頁右欄	

(3) 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	866～868頁
(4) 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
(5) かぶり防止剤、 安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁
(6) 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	873頁
(7) ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄～右欄	872頁
(8) 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
(9) 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
(10) バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
(11) 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
(12) 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
(13) スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
(14) マット剤			878～879頁。

【 0 1 4 4 】

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54－57行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：65頁1－2行、
20. かぶらせ剤等放出剤：65頁3－7行、
21. 色素：65頁7－10行、
22. カラーカプラー全般：65頁11－13行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14－25行、
24. ポリマーカプラー：65頁26－28行、
25. 拡散性色素形成カプラー：65頁29－31行、
26. カラードカプラー：65頁32－38行、
27. 機能性カプラー全般：65頁39－44行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45－48行、

29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49-53行、
30. その他のDIRカプラー：65頁54行-66頁4行、
31. カプラー分散方法：66頁5-28行、
32. 防腐剤・防かび剤：66頁29-33行、
33. 感材の種類：66頁34-36行、
34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行-67頁1行、
35. バック層：67頁3-8行、
36. 現像処理全般：67頁9-11行、
37. 現像液と現像薬：67頁12-30行、
38. 現像液添加剤：67頁31-44行、
39. 反転処理：67頁45-56行、
40. 処理液開口率：67頁57行-68頁12行、
41. 現像時間：68頁13-15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行-69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32-40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行-70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19-23行、
46. 現像薬感材内蔵：70頁24-33行、
47. 現像処理温度：70頁34-38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39-41行。

【0145】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1~2モル／リットルの範囲で含有させることが好ましい。

【 0 1 4 6 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し本発明は、この実施例に限定されるものではない。

【 0 1 4 7 】

(実施例 1)

本実施例は、粒子厚みが 0. 1  $\mu$  m 以下のハロゲン化銀平板粒子において、主表面内の表面コード分布を均一化することによる効果を示す。また、主表面から粒子厚みの 2 0 % の深さの位置の主表面と平行な平面内において、高コード含有相を環状に分布させることによる効果を示す。

【 0 1 4 8 】

(ハロゲン化銀乳剤調製に用いたゼラチンとその製法)

以下の乳剤調製で保護コロイド分散媒として用いたゼラチン- 1 ~ 3 は、以下の属性を持つゼラチンである。

【 0 1 4 9 】

ゼラチン- 1 : 牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。

ゼラチン- 2 : ゼラチン- 1 の水溶液に、5 0  $^{\circ}$  C、p H 9. 0 の条件下で無水コハク酸を加えて化学反応させた後、残留するコハク酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の- N H<sub>2</sub> 基が化学修飾された数の割合 9 8 %。

ゼラチン- 3 : ゼラチン- 1 に酵素を作用させて低分子量化し、重量平均分子量を 1 5 0 0 0 にした後に酵素を失活させ、更に 4 0  $^{\circ}$  C、p H 6. 0 の条件下で過酸化水素水を加えてゼラチン中のメチオニン残基を酸化し、その後過酸化水素を失活させてから乾燥させたゼラチン。ゼラチン中のメチオニン残基が酸化された数の割合 9 0 % 以上。

【 0 1 5 0 】

上記のゼラチン- 1 ~ 3 は、全て脱イオン処理をした後、5 % 水溶液の 3 5  $^{\circ}$  C における p H が 6. 0 となるように調整を行った。

【 0 1 5 1 】

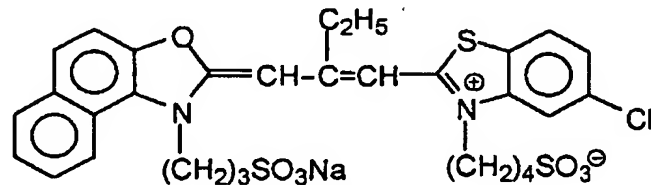
(ハロゲン化銀乳剤の分光増感に用いた増感色素の固体微分散物の調製)

以下の乳剤調製で、分光増感に使用した増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で調製した固体微分散物の形態にしてから使用した。例えば、増感色素Exs-7の固体微分散物を次のようにして調製した。 $\text{NaNO}_3$  0.8質量部および $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素Exs-1を3質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素Exs-7の固体微分散物を得た。

【0152】

【化17】

Exs-7



【0153】

(比較例の乳剤EM-1Aの調製)

KBrを0.62g、前記のゼラチン-3を3.1g含む水溶液820mLを35℃に保ち、攪拌した。(1st液調製) Ag-1水溶液(100mL中に $\text{AgNO}_3$ を4.9g含有する)24mLと、X-1水溶液(100mL中にKBrを4.1g含有する)24mL、およびG-1水溶液(100mL中に前記のゼラチン-3を3.6g含有する)11.8mLをトリプルジェット法で、一定の流量で45秒間にわたり添加した。(添加1) その後、KBr 1.35gを添加し、温度を75℃に昇温して熟成した。熟成終了直前に、G-2水溶液(100mL中に前記のゼラチン-2を15.0g含有する)150mLを添加し、次いで希硫酸を加えてバルク乳剤溶液のpHを5.6に調整した。

【0154】

次にAg-1水溶液21.6mLを一定の流量で1分間かけて添加(添加2)した後、球相当径の平均が18nmの臭化銀微粒子の添加(添加3)を開始した。添加3は、硝酸銀換算で70.8gの臭化銀微粒子を一定の流量で47分間に

わたり添加することで行い、この時バルク乳剤溶液の  $pAg$  が 7.9 を保つように X-1 水溶液を添加して  $pAg$  の調節を行った。

#### 【0155】

球相当径の平均が 18 nm の臭化銀微粒子は、特開平 10-239787 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0.7 mL のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 1.2 秒となるようにした。

#### 【0156】

次に、Ag-2 水溶液 (100 mL 中に  $AgNO_3$  を 32.0 g 含有する) 54 mL と、X-2 水溶液 (100 mL 中に KBr を 26.0 g 含有する) をダブルジェット法で 7 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の  $pAg$  が 8.15 を保つように行った。(添加 4)

その後、G-3 水溶液 (100 mL 中に前記のゼラチン-1 を 20.0 g 含有する) 200 mL を添加してから、温度を 55℃ に降温した。次いでヨードアセトアミド (本明細書本文に記載の沃化物イオン放出剤の例示化合物 (2)) 7.86 g を添加して十分に攪拌後、水酸化ナトリウムを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の pH を 9.5 として、更に亜硫酸ナトリウム 6.42 g を添加することにより反応容器内に沃化物イオンを放出させた。(添加 5)

その後、硫酸を加えて反応容器内のバルク乳剤溶液の pH を 5.6 にした。次いでベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0.0007 g、2-メルカプトベンゾチアゾール 0.0045 g、6 シアノルテニウム (II) 酸カリウム 0.036 g を順次添加してから Ag-2 水溶液 186 mL と、X-2 水溶液をダブルジェット法で 31 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の  $pAg$  が 7.9 を保つように行った。(添加 6)

添加 6 の終了後、通常のフロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪

拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1を添加し、50℃でpH5.8、pAg8.8になるように調整した。

## 【0157】

得られた乳剤は、球相当径の平均値 $0.74\mu\text{m}$ 、主表面の円相当径の平均値 $1.80\mu\text{m}$ 、粒子厚みの平均値 $0.082\mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値22、ヨード含率の平均値4.8モル%、平行な主表面が(111)面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。また、主表面の円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の平板粒子は、いずれの粒子も粒子厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、全投影面積の94%を占めていた。

## 【0158】

前記の主表面の円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子について、個々の粒子の主表面内におけるヨード分布をTOF-SIMSにより調べた。本明細書本文に記載した方法でシリコンウエハ上にハロゲン化銀粒子を塗布した測定試料を作製し、一次イオンに $\text{Ga}^+$ イオンを用い、加速電圧25kVで、 $100\text{nm}$ の空間分解能が得られる条件で測定した。この時試料は $-120^\circ\text{C}$ 以下に冷却し、ヨードの二次イオンは負イオン測定モードで分析した。また、ヨードと同時にブロムも検出し、表面ヨード含率を算出した。表面ヨード含率は以下の式で表される。

## 【0159】

(表面ヨード含率) =  $\alpha \times (\text{ヨード検出強度}) / (\text{ブロム検出強度} + \alpha \times \text{ヨード検出強度})$

$\alpha$ は、ブロムとヨードの二次イオン検出効率の差を補正するための装置定数である。個々の粒子毎に1個の粒子の表面ヨード分布を $100\text{nm}$ 間隔のメッシュ状に測定して各測定点のヨード含率の変動係数を求めた。

## 【0160】

主表面内のヨード分布を測定した後に、TOF-SIMS装置内の $\text{Ga}^+$ イオンで試料の表面を平均の粒子厚みの20%の深さまでエッチングし、現れた面内のヨード分布を前記の表面ヨード分布と同様に測定した。

主表面内のヨード含率の変動係数が小さい粒子から順に、全投影面積の50%

に達するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値（以後  $SV_i$  と称す）と表面ヨード含率の平均値（以後  $AV_i$  と称す）を求めたところ、 $SV_i = 41\%$ 、 $AV_i = 4.2$  モル％であった。

## 【0161】

また、粒子厚みの20%の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の70～95%の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は25モル％、変動係数は平均で28%、最大でも30%以下であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していた。

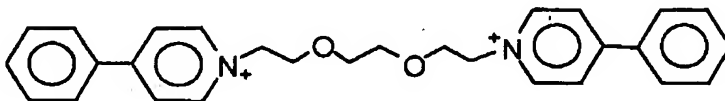
## 【0162】

前記で調製した乳剤に対し、下記化合物PRZ-1、および下記増感色素Exs-7、Exs-8、Exs-9を70:29:1のモル比で添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を97:3の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり $4.7 \times 10^{-4}$ モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤EM-1Aでは、前記PRZ-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり $5.84 \times 10^{-5}$ モルで、前記増感色素の添加量がハロゲン化銀1モル当たり $1.46 \times 10^{-3}$ モルの時に最適に化学増感された。

## 【0163】

## 【化18】

PRZ-1

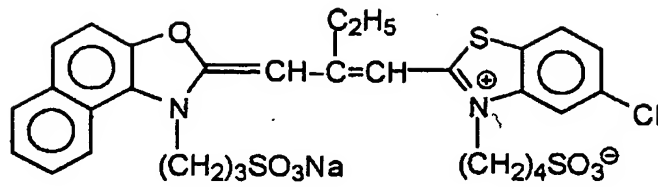


## 【0164】

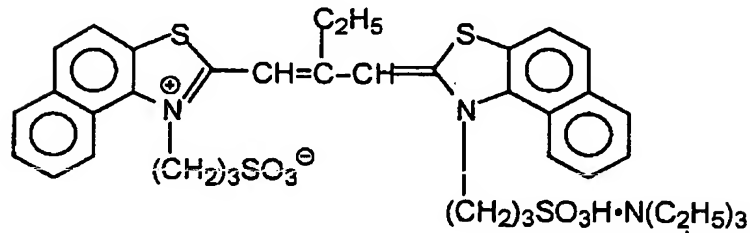


【化 19】

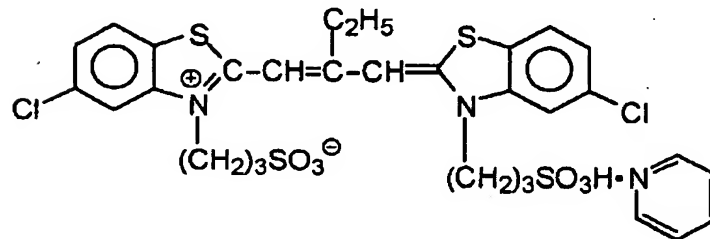
Exs-7



Exs-8



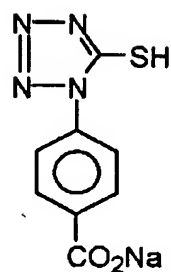
Exs-9



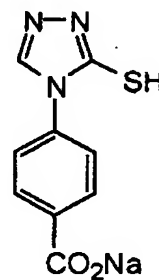
【0165】

【化 20】

MER-1



MER-2



【0166】

(本発明の乳剤 EM-1B の調製)

前記の乳剤 EM-1A の調製条件に対して、(添加 5) 以降の工程の温度を 40℃に変更することにより乳剤 EM-1B を調製した。

## 【 0 1 6 7 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状および A g I 含量の平均値は、前記 E M - 1 A と殆ど同じであった。

## 【 0 1 6 8 】

前記 E M - 1 A の場合と同様にして全投影面積の 5 0 % に達するまで粒子を選び出したところ、表面ヨード含率の変動係数は最大でも 3 0 % 以下であり、また S V i と A V i を求めたところ、S V i = 2 7 % 、 A V i = 4 . 0 モル%であった。

## 【 0 1 6 9 】

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 0 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 2 4 モル%、変動係数は平均で 2 5 % 、最大でも 3 0 % 以下であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していた。

尚、E M - 1 B は、前記 E M - 1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

## 【 0 1 7 0 】

(本発明の乳剤 E M - 1 C の調製)

前記の乳剤 E M - 1 A の調製条件に対して、(添加 5) の工程の温度を 3 0 ° C に変更し、(添加 6) の工程の温度を 4 0 ° C に変更することにより乳剤 E M - 1 C を調製した。

## 【 0 1 7 1 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含率の平均値は、前記 E M - 1 A と殆ど同じであった。

前記 E M - 1 A の場合と同様にして全投影面積の 5 0 % に達するまで粒子を選び出したところ、表面ヨード含率の変動係数は最大でも 3 0 % 以下であり、また S V i と A V i を求めたところ、S V i = 1 9 % 、 A V i = 4 . 0 モル%であった。

## 【 0 1 7 2 】

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 0 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 2 5 モル%、変動係数は平均で 2 1 %、最大でも 3 0 % 以下であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していた。

## 【 0 1 7 3 】

尚、EM-1 C は、前記 EM-1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

## 【 0 1 7 4 】

(比較例の乳剤 EM-1 D の調製)

前記の乳剤 EM-1 A の調製条件に対して、(添加 5) で添加するヨードアセトアミドの量を 3. 9 3 g、亜硫酸ナトリウムの量を 3. 2 1 g に変更することにより乳剤 EM-1 D を調製した。

## 【 0 1 7 5 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布および粒子形状は前記 EM-1 A と殆ど同じであり、ヨード含率の平均値は 2. 4 モル%であった。

## 【 0 1 7 6 】

前記 EM-1 A の場合と同様にして  $SV_i$  と  $AV_i$  を求めたところ、 $SV_i = 38\%$ 、 $AV_i = 3.1$  モル%であった。

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 5 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。但し、各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 2 0 モル%、変動係数は平均で 3 6 % であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状には分布していなかった。

## 【 0 1 7 7 】

尚、EM-1 D は、前記 EM-1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

## 【 0 1 7 8 】

(本発明の乳剤 EM-1 E の調製)

前記の乳剤 EM-1 C の調製条件に対して、(添加 5) で添加するヨードアセトアミドの量を 3.93 g、亜硫酸ナトリウムの量を 3.21 g に変更することにより乳剤 EM-1 E を調製した。

得られた乳剤の粒子サイズ分布および粒子形状は前記 EM-1 A と殆ど同じであり、ヨード含率の平均値は、2.4 モル%であった。

#### 【0179】

前記 EM-1 A の場合と同様にして全投影面積の 50% に達するまで粒子を選び出したところ、表面ヨード含率の変動係数は最大でも 30% 以下であり、また SVi と AVi を求めたところ、SVi = 24%、AVi = 2.9 モル%であった。

#### 【0180】

また、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 70~90% の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。但し、各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 21 モル%、変動係数は平均で 37% であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状には分布していなかった。

尚、EM-1 E は、前記 EM-1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

#### 【0181】

前記の乳剤 EM-1 A ~ 1 E について 400 kV の透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの乳剤においても、全投影面積の 50% 以上の粒子が粒子外周部に 1 粒子当たり 10 本以上の転位線を有していた。但し、EM-1 A、1 B、1 C は粒子外周部のあらゆる部位に転位線が存在していたが、EM-1 D および 1 E は頂点近傍に転位線が局在しており、辺部には殆ど転位線が観察されなかった。また、EM-1 A および 1 D は、主平面上の中心領域の一部に特異的に多くの転位線が存在する粒子が散見された。

#### 【0182】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に下記表 1 に示すような塗布条件で、前記の乳剤 EM-1 A ~ 1 E の塗布を行った。

【0183】

【表1】

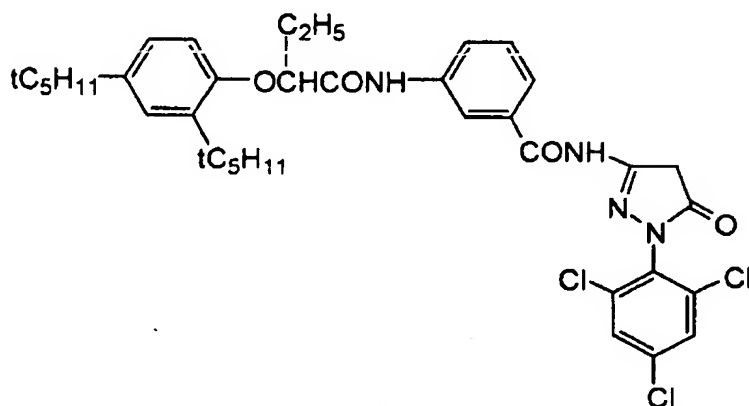
表-1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤…各種の乳剤

(銀  $1.63 \times 10^{-2}$  モル/ $\text{m}^2$ )

・カプラー ( $2.26 \times 10^{-3}$  モル/ $\text{m}^2$ )



・トリクレジルフォスフェート (1.32g/ $\text{m}^2$ )

・ゼラチン (3.24g/ $\text{m}^2$ )

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-

トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ $\text{m}^2$ )

・ゼラチン (1.80g/ $\text{m}^2$ )

【0184】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50(カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定す

ることにより写真性能の評価を行った。

# 【 0 1 8 5 】

また、圧力に対する耐性の評価は、前述の塗布試料を、温度 2 5℃、相対湿度 5 5 % の環境下で 1 0 秒間、3 0 度の角度で折り曲げ処理を行い、前記と同様の露光と現像処理を行った試料を用いて行った。これらの試料の折り曲げた部分と折り曲げなかった部分の写真性能を比較することで圧力に対する耐性を評価することができる。

# 【 0 1 8 6 】

富士写真フイルム（株）製ネガプロセサー F P - 3 5 0 を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量はその母液タンク容量の 3 倍になるまで）処理した。

# 【 0 1 8 7 】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	2 分 4 5 秒	3 8℃	4 5 ミリリットル（m L）
漂 白	1 分 0 0 秒	3 8℃	2 0 m L
漂白液オーバーフローは 漂白定着タンクに全量流入			
漂白定着	3 分 1 5 秒	3 8℃	3 0 m L
水洗(1)	4 0 秒	3 5℃	(2)から(1)への 向流配管方式
水洗(2)	1 分 0 0 秒	3 5℃	3 0 m L
安 定	4 0 秒	3 8℃	2 0 m L
乾 燥	1 分 1 5 秒	5 5℃	

\* 補充量は 3 5 mm 巾 1 . 1 m 長さ当たり（2 4 E x . 1 本相当）  
次に、処理液の組成を記す。

# 【 0 1 8 8 】

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1 - ヒドロキシエチリデン	2.0	2.0

- 1, 1 - ジホスホン酸

亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4 - [N - エチル - N - (β - ヒドロキシ エチル) アミノ] - 2 - メチルアニリン 硫酸塩	4.5	5.5

水を加えて	1.0リットル(L)	1.0 L
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10。

【 0 1 8 9 】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15.0m L
水を加えて	1.0 L
p H (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3。

【 0 1 9 0 】

(漂白定着液) タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸	50.0	—
第二鉄アンモニウム二水塩		
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240.0m L	400.0m L

(700 g / リットル)

アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3。

## 【0191】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg / リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg / リットルと硫酸ナトリウム0.15 g / リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

## 【0192】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2
(平均重合度10)	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

## 【0193】

塗布した乳剤の属性と写真性能の評価を行った結果を、下記の表2に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(乳剤EM-1Aの感度を100とした。)

また、圧力に対する耐性の評価結果は、(圧力による濃度の変化率)で表示した。この値は、折り曲げなかった部分において濃度2.2を与える露光量で折り



曲げ部を露光したときに得られる濃度を（折り曲げ部の濃度）としたとき、下式で算出される値である。

【0194】

（圧力による濃度の変化率）＝（（折り曲げ部の濃度）／2.2－1）×100（％）

式中の2.2は、折り曲げなかった部分の濃度である。（圧力による濃度の変化率）が0に近いほど、圧力を受けたことにより生じる写真性能の変化の幅が小さく好ましい。

【0195】

【表2】

表 2

乳 剤	S V i 値*1 (%)	粒子厚みの20%の深さの、主表面と平行な面内におけるヨード分布	感度*2	圧力による濃度の変化率(%)
EM-1A 比較例	41	ヨード含率が最大となる測定点が環状に分布	100	-14
EM-1B 本発明	27	ヨード含率が最大となる測定点が環状に分布	135	-3
EM-1C 本発明	19	ヨード含率が最大となる測定点が環状に分布	141	-1
EM-1D 比較例	38	ヨード含率が最大となる測定点は環状には分布していない	81	-19
EM-1E 本発明	24	ヨード含率が最大となる測定点は環状には分布していない	120	-3

\*1：主表面内のヨード含率の変動係数が小さい粒子から順に全投影面積の50%に達するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値を計算したもの

\*2：感度はEM-1Aの感度を100としたときの相対値

【0196】

EM-1AとEM-1B、1Cの比較、EM-1DとEM-1Eの比較より、本発明の主表面内のヨード含率の変動係数が小さいハロゲン化銀平板粒子を全投影面積の50%以上含有する乳剤は、高感度で、かつ圧力を受けたことにより生じる写真性能の変化が小さく好ましい。

【0197】

また、粒子厚みの20%の深さまでエッチングした後に現れた面内においてヨード含率が最大となる測定点が面の中心を囲む環状に分布しているEM-1B、

1 C は、該面内においてヨード含率が最大となる測定点が面の中心を囲む環状に分布していない EM-1 E に比べて高感度である。

# 【 0 1 9 8 】

## (実施例 2)

本実施例では、実施例 1 とは高ヨード含有相の形成方法を変えて調製したハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤において本発明の効果を示す。また、本発明の乳剤に対して意図的な還元増感を行い正孔捕獲ゾーンを設けることによる効果についても示す。

# 【 0 1 9 9 】

## (比較例の乳剤 EM-2 A の調製)

K B r を 0. 9 7 g、実施例 1 に記載のゼラチン-3 を 1. 2 g 含む水溶液 1 2 0 0 m L を 3 5 ° C に保ち、攪拌した。(1 s t 液調製) A g-1 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O <sub>3</sub> を 1 0. 0 g 含有する) 1 5 m L と、X-1 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 7. 0 g 含有する) 1. 5 m L、および G-1 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記のゼラチン-3 を 3. 0 g 含有する) 1 0. 0 m L をトリプルジェット法で、一定の流量で 3 0 秒間にわたり添加した。(添加 1) その後、K B r 2. 6 g を添加し、温度を 7 0 ° C に昇温して熟成した。熟成終了直前に、G-2 水溶液 (1 0 0 m L 中に実施例 1 に記載のゼラチン-2 を 1 2. 5 g 含有する) 2 0 0 m L を添加し、次いでベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0. 0 0 2 4 g を添加した。

# 【 0 2 0 0 】

次に、A g-2 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O <sub>3</sub> を 3 2. 0 g 含有する) 2 1 m L と、X-2 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 2 2. 5 g 含有する) をダブルジェット法で 3. 5 分間にわたり添加した。この時、A g-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8. 2 を保つように行った。(添加 2)

次いで、球相当径の平均が 1 8 n m の臭化銀微粒子の添加 (添加 3) を開始した。添加 3 は、硝酸銀換算で 1 2 3 g の臭化銀微粒子を一定の流量で 4 1 分間にわたり添加することで行い、この時バルク乳剤溶液の p A g が 8. 2 を保つよう

に X-1 水溶液を添加して p A g の調節を行った。球相当径の平均が 1 8 n m の臭化銀微粒子は、特開平 1 0 - 2 3 9 7 8 7 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0. 2 m L のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 0. 7 秒となるようにした。

## 【 0 2 0 1 】

その後、温度を 6 0 °C に降温し、次いで A g - 2 水溶液 1 0 9 m L と、X - 2 水溶液をダブルジェット法で 1 2 分間にわたり添加した。この時、A g - 2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X - 2 水溶液の添加はバルク乳剤溶液の p A g が 7. 2 を保つように行った。（添加 4）

添加 4 の終了後、6 塩化イリジウム (II) 酸カリウムを  $2. 0 \times 10^{-5}$  g 添加し、次いで G - 3 水溶液（1 0 0 m L 中に実施例 1 に記載のゼラチン - 1 を 1 2. 0 g 含有する）1 3 8 m L を添加してから K B r 1 3. 1 g を添加し反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9. 5 にした。更に 2 分後に球相当径の平均が 9. 5 n m の沃化銀微粒子の添加（添加 5）を開始し、その 1 0 秒後に A g - 2 水溶液と X - 2 水溶液のダブルジェット法による添加（添加 6）を開始した。前記添加 5 は、硝酸銀換算で 9. 0 g の沃化銀微粒子を一定の流量で 2. 4 分間にわたり添加することで行った。添加 6 については、A g - 2 水溶液 6 4 m L を一定の流量で 5. 6 分開にわたり添加し、同時に X - 2 水溶液の添加をバルク乳剤溶液の p A g が 9. 5 を保つように行った。球相当径の平均が 9. 5 n m の沃化銀微粒子は、特開平 1 0 - 2 3 9 7 8 7 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0. 7 m L のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 0. 4 秒となるようにした。

## 【 0 2 0 2 】

添加 5、添加 6 の終了後、6 シアノルテニウム (II) 酸カリウム 0. 0 7 g を添加し、次いで A g - 2 水溶液 2 6 3 m L と、X - 2 水溶液をダブルジェット

法で 17.5 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加はバルク乳剤溶液の pAg が 8.1 を保つように行った。(添加 7)

添加 7 の終了直後に、KBr 9.0 g を添加し、次いで、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1 を添加し、50℃で pH 5.8、pAg 8.8 になるように調整した。

#### 【0203】

得られた乳剤は、球相当径 0.50  $\mu\text{m}$ 、主表面の円相当径の平均値 1.03  $\mu\text{m}$ 、粒子厚みの平均値 0.079  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値 13、ヨード含率の平均値 3.0 モル%、平行な主表面が (111) 面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。また、主表面の円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上の平板粒子は、いずれの粒子も粒子厚みが 0.1  $\mu\text{m}$  以下であり、全投影面積の 81% を占めていた。

前記の主表面の円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上の粒子から無作為に選んだ粒子について、個々の粒子の主表面内におけるヨード分布、および、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングをして現れる面内のヨード分布を、TOF-SIMS により実施例 1 と同様の方法で調べた。

#### 【0204】

実施例 1 と同様に SVi と AVi を求めたところ、SVi = 47%、AVi = 6.1 モル%であった。

また、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 70~95% の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 20 モル%、変動係数は平均で 40% であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していなかった。

#### 【0205】

前記で調製した乳剤に対し、実施例 1 と同様の方法で化学増感を施した。すなわち、化合物 PRZ-1、および増感色素 Exs-7、Exs-8、Exs-9

を 7 0 : 2 9 : 1 のモル比で添加し、次いでチオシアン酸カリウム、ビス (1, 4, 5 - トリメチル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオレート金) (1) テトラフルオロボレイト、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素および N, N - ジメチルセレノ尿素を順次添加し、熟成した後、水溶性メルカプト化合物 M E R - 1 および M E R - 2 を 9 7 : 3 の比率で合計でハロゲン化銀 1 モル当たり  $4.1 \times 10^{-4}$  モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤 E M - 2 A では、前記 P R Z - 1 の添加量がハロゲン化銀 1 モル当たり  $6.2 \times 10^{-5}$  モルで、前記増感色素の添加量がハロゲン化銀 1 モル当たり  $1.55 \times 10^{-3}$  モルの時に最適に化学増感された。

## 【 0 2 0 6 】

(本発明の乳剤 E M - 2 B の調製)

前記の乳剤 E M - 2 A 調製条件に対して、(添加 4) 以降の工程の温度を 4 8 °C に変更することにより乳剤 E M - 2 B を調製した。

## 【 0 2 0 7 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含率の平均値は、前記 E M - 2 A と殆ど同じであった。

前記 E M - 2 A の場合と同様にして全投影面積の 5 0 % に達するまで粒子を選び出したところ、表面ヨード含率の変動係数は最大でも 3 0 % 以下であり、また  $S V i$  と  $A V i$  を求めたところ、 $S V i = 2 6 \%$ 、 $A V i = 5.7$  モル%であった。

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 5 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 2 6 モル%、変動係数は平均で 2 4 %、最大でも 3 0 % 以下であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していた。

## 【 0 2 0 8 】

尚、E M - 2 B は、前記 E M - 2 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

## 【 0 2 0 9 】

(本発明の乳剤 EM-2C の調製)

前記の乳剤 EM-2B の調製条件に対して、(添加 5) 以降の工程を下記の様に変更した。

添加 5 は、硝酸銀換算で 5.3 g の沃化銀微粒子を一定の流量で 1.4 分間にわたり添加することで行った。添加 6 については、Ag-2 水溶液 38 mL を一定の流量で 3.3 分開にわたり添加し、同時に X-2 水溶液の添加をバルク乳剤溶液の pAg が 9.5 を保つように行った。添加 5 で用いた球相当径の平均が 9.5 nm の沃化銀微粒子は、EM-2B と同じ条件で形成し、添加した。

【0210】

添加 5、添加 6 の終了後、6 シアノルテニウム (II) 酸カリウム 0.07 g を添加し、次いで Ag-2 水溶液 301 mL と、X-2 水溶液をダブルジェット法で 20 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加はバルク乳剤溶液の pAg が 8.1 を保つように行った。(添加 7) 前記の変更を行った条件で、乳剤 EM-2C を調製した。

【0211】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含率の平均値は、前記 EM-2A と殆ど同じであった。

前記 EM-2A の場合と同様にして全投影面積の 50% に達するまで粒子を選び出したところ、表面ヨード含率の変動係数は最大でも 30% 以下であり、また SVi と AVi を求めたところ、SVi = 27%、AVi = 4.9 モル%であった。

また、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 70~95% の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含率の最大値を平均した値は 20 モル%、変動係数は平均で 39% であり、ヨード含率が最大となる測定点は環状に分布していなかった。

【0212】

尚、EM-2C は、前記 EM-2A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

## 【 0 2 1 3 】

(EM-2A~2Cに意図的な還元増感を行い正孔捕獲ゾーンを設けた乳剤EM-3A~3Cの調製)

乳剤EM-2A~2Cの調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤EM-3A~3Cを調製した。

(添加2)の直前で、かつベンゼンチオスルホン酸ナトリウム添加の直後の時期に、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム一水和物(本明細書本文で述べた一般式I-1に相当する化合物)を15.8g、二酸化チオ尿素0.0007gを1分間づつ間隔をあけて順次添加する工程を加えた。この変更により意図的な還元増感を行い、ハロゲン化銀粒子の内部に正孔捕獲ゾーンを設けた。

## 【 0 2 1 4 】

この変更では、乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状および粒子内のヨード分布は殆ど変わらなかった。また、化学増感は前述の乳剤EM-2A~2Cと同様の条件で施した。

実施例1と同様に、下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に、乳剤EM-2A~2Cと乳剤EM-3A~3Cの塗布を行い、写真性能および圧力に対する耐性の評価を行った。結果を下記の表3に示す。(感度は乳剤EM-2Aの感度を100としたときの相対値で表示した。)

【表 3】

表 3

乳剤	S V i 値*1 (%)	粒子厚みの 20%の深さ の、主表面と平行な面内 におけるヨード分布	正孔捕 獲ゾーンの有無	感度*2	圧力による濃 度の変化率 (%)
EM-2 A 比較例	4 7	ヨード含率が最大となる 測定点は環状には分布し ていない	無	1 0 0	- 1 3
EM-2 B 本発明	2 6	ヨード含率が最大となる 測定点が環状に分布	無	1 3 8	- 1
EM-2 C 本発明	2 7	ヨード含率が最大となる 測定点は環状には分布し ていない	無	1 2 2	- 2
EM-3 A 比較例	4 7	ヨード含率が最大となる 測定点は環状には分布し ていない	有	1 1 2	- 2 0
EM-3 B 本発明	2 6	ヨード含率が最大となる 測定点が環状に分布	有	1 7 7	- 2
EM-3 C 本発明	2 7	ヨード含率が最大となる 測定点は環状には分布し ていない	有	1 5 2	- 4

\* 1 : 主表面内のヨード含率の変動係数が小さい粒子から順に全投影面積の 5 0 % に達  
するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値を計算したもの

\* 2 : 感度は EM-2 A の感度を 1 0 0 としたときの相対値

## 【 0 2 1 5 】

実施例 1 の結果と同様に、本発明の主表面内のヨード含率の変動係数が小さいハロゲン化銀平板粒子よりなる乳剤は、高感度で、かつ圧力を受けたことにより生じる写真性能の変化が小さく好ましい。加えて、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内においてヨード含率が最大となる測定点が面の中心を囲む環状に分布している EM-2 B は、ヨード含率が最大となる測定点が面の中心を囲む環状に分布していない EM-2 C 比べて高感度であることも実施例 1 と同様である。

## 【 0 2 1 6 】

また、意図的な還元増感を行い正孔捕獲ゾーンを設けたことによる感度上昇の幅は、本発明の推奨する条件で調製した乳剤の方が大きいという特徴がある。

## 【 0 2 1 7 】

(実施例 3)



前記の実施例 1 で調製したハロゲン化銀乳剤 EM-1A~1E を、以下に述べるカラーネガ多層感光材料の第 5 層（中感度赤感乳剤層）に導入して、感度、圧力性および保存性の評価を行った。

#### 【0218】

##### 1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

#### 【0219】

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー 100 質量部と紫外線吸収剤として Tinuvin P. 326 (チバ・ガイギー Ciba-Geigy 社製) 2 質量部とを乾燥した後、300℃にて溶融後、T 型ダイから押し出し、140℃で 3.3 倍の縦延伸を行い、続いて 130℃で 3.3 倍の横延伸を行い、さらに 250℃で 6 秒間熱固定して厚さ 90  $\mu\text{m}$  の PEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこの PEN フィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号 94-6023 号記載の I-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径 20 cm のステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48 時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

#### 【0220】

##### 2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV 放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1  $\text{g}/\text{m}^2$ 、ソジウム  $\alpha$ -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート 0.01  $\text{g}/\text{m}^2$ 、サリチル酸 0.04  $\text{g}/\text{m}^2$ 、p-クロロフェノール 0.2  $\text{g}/\text{m}^2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$  0.012  $\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物 0.02  $\text{g}/\text{m}^2$  の下塗液を塗布して (10  $\text{cc}/\text{m}^2$ 、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は 115℃、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている)。

#### 【0221】

##### 3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

## 【0222】

## 3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径  $0.005 \mu\text{m}$  の酸化スズ-酸化アンチモン複合物 (比抵抗は  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径約  $0.08 \mu\text{m}$ ) を、 $0.2 \text{ g/m}^2$ 、ゼラチン  $0.05 \text{ g/m}^2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$   $0.02 \text{ g/m}^2$ 、ポリ (重合度10) オキシエチレン-p-ノニルフェノール  $0.005 \text{ g/m}^2$  及びレゾルシン  $0.22 \text{ g/m}^2$  とともに塗布した。

## 【0223】

## 3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で被覆処理されたコバルト- $\gamma$ -酸化鉄 (比表面積  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長軸  $0.14 \mu\text{m}$ 、単軸  $0.03 \mu\text{m}$ 、飽和磁化  $89 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量%で処理されている)  $0.06 \text{ g/m}^2$  をジアセチルセルロース  $1.2 \text{ g/m}^2$  (酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤として  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{ONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$   $0.3 \text{ g/m}^2$  を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚  $1.2 \mu\text{m}$  の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ( $0.3 \mu\text{m}$ ) と3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ( $0.15 \mu\text{m}$ ) をそれぞれ  $10 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。乾燥は  $115^\circ\text{C}$ 、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて  $115^\circ\text{C}$ )。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層のDBの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは  $4.2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力  $7.3 \times 10^4 \text{ A/m}$ 、角形比は65%であった。

## 【0224】

## 3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース ( $25 \text{ mg/m}^2$ )、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CO}$   
 $\text{OC}_{40}\text{H}_{81}$  (化合物 a,  $6 \text{ mg/m}^2$ ) /  $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$  (化  
 合物 b,  $9 \text{ mg/m}^2$ ) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プ  
 ロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で  $105^\circ\text{C}$  で溶融し、常温のプロピレ  
 ンモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分  
 散物 (平均粒径  $0.01 \mu\text{m}$ ) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子  
 ( $0.3 \mu\text{m}$ ) と研磨剤の 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレンプロピルオキ  
 シトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆された酸化アルミ ( $0.15 \mu\text{m}$ )  
 をそれぞれ  $15 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。乾燥は  $115^\circ\text{C}$ 、6 分行った  
 (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて  $115^\circ\text{C}$ )。滑り層は、動摩擦係数  
 $0.06$  ( $5 \text{ mm}$   $\phi$  のステンレス硬球、荷重  $100 \text{ g}$ 、スピード  $6 \text{ cm/分}$ )、  
 静摩擦係数  $0.07$  (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数  
 も  $0.12$  と優れた特性であった。

## 【0225】

## 4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、  
 カラーネガ感光材料を作製した。

## 【0226】

## (感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	HBS : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式  
 が挙げられている)

各成分に対応する数字は、 $\text{g/m}^2$  単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀  
 については銀換算の塗布量を示す。

## 【0227】

## 第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.155
沃臭化銀乳剤O	銀	0.01
ゼラチン		0.87
Exc-1		0.002
Exc-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.004
HBS-2		0.002。

【0228】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.066
ゼラチン		0.407
ExM-1		0.050
ExF-1		$2.0 \times 10^{-3}$
HBS-1		0.074
固体分散染料 ExF-2		0.015
固体分散染料 ExF-3		0.020。

【0229】

第3層（中間層）

沃臭化銀乳剤N		0.020
Exc-2		0.022
ポリエチルアクリレートラテックス		0.085
ゼラチン		0.294。

【0230】

第4層（低感度赤感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤M	銀	0.065
塩沃臭化銀乳剤L	銀	0.258
Exc-1		0.109
Exc-3		0.044

E x C - 4	0. 072
E x C - 5	0. 011
E x C - 6	0. 003
C p d - 2	0. 025
C p d - 4	0. 025
H B S - 1	0. 17
ゼラチン	0. 80。

【0231】

第5層（中感度赤感乳剤層）

実施例1の沃臭化銀乳剤

銀	0. 83
E x C - 1	0. 14
E x C - 2	0. 026
E x C - 3	0. 020
E x C - 4	0. 12
E x C - 5	0. 016
E x C - 6	0. 007
C p d - 2	0. 036
C p d - 4	0. 028
H B S - 1	0. 16
ゼラチン	1. 18。

【0232】

第6層（高感度赤感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤K

銀	1. 47
E x C - 1	0. 18
E x C - 3	0. 07
E x C - 6	0. 029
E x C - 7	0. 010
E x Y - 5	0. 008
C p d - 2	0. 046

C p d - 4	0. 077
H B S - 1	0. 25
H B S - 2	0. 12
ゼラチン	2. 12
第7層（中間層）	
C p d - 1	0. 089
固体分散染料 E x F - 4	0. 030
H B S - 1	0. 050
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 83
ゼラチン	0. 84。

【0233】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤 J	銀	0. 560
C p d - 4		0. 030
E x M - 2		0. 096
E x M - 3		0. 028
E x Y - 1		0. 031
E x G - 1		0. 006
H B S - 1		0. 085
H B S - 3		0. 003
ゼラチン		0. 58。

【0234】

第9層（低感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤 I	銀	0. 39
塩沃臭化銀乳剤 H	銀	0. 28
沃臭化銀乳剤 G	銀	0. 35
E x M - 2		0. 36
E x M - 3		0. 045
E x G - 1		0. 005

HBS-1	0.28
HBS-3	0.01
HSB-4	0.27
ゼラチン	1.39。

【0235】

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G	銀	0.30
沃臭化銀乳剤F	銀	0.18
Exc-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
ExG-1		0.005
HBS-1		0.064
HBS-3		$2.1 \times 10^{-3}$
ゼラチン		0.44。

【0236】

第11層（高感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤E	銀	0.99
Exc-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013
ExG-1		0.005
Cpd-4		0.007

HB S-1	0.18
ポリエチルアクリレートラテックス	0.099
ゼラチン	1.11。

【0237】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	0.047
C p d-1		0.16
固体分散染料 E x F-6		0.015
油溶性染料 E x F-5		0.010
HB S-1		0.082
ゼラチン		1.057。

【0238】

第13層（低感度青感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤 D	銀	0.18
沃臭化銀乳剤 B	銀	0.20
塩沃臭化銀乳剤 C	銀	0.07
E x C-1		0.041
E x C-8		0.012
E x Y-1		0.035
E x Y-2		0.71
E x Y-3		0.10
E x Y-4		0.005
C p d-2		0.10
C p d-3		$4.0 \times 10^{-3}$
HB S-1		0.24
ゼラチン		1.41。

【0239】

第14層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 A	銀	0.75
----------	---	------



ExC-1	0.013
ExY-2	0.31
ExY-3	0.05
ExY-6	0.062
Cpd-2	0.075
Cpd-3	$1.0 \times 10^{-3}$
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.91。

【0240】

第15層（第1保護層）

沃臭化銀乳剤N	銀	0.30
UV-1		0.21
UV-2		0.13
UV-3		0.20
UV-4		0.025
F-18		0.009
F-19		0.005
F-20		0.005
HBS-1		0.12
HBS-4		$5.0 \times 10^{-2}$
ゼラチン		2.3。

【0241】

第16層（第2保護層）

H-1	0.40
B-1（直径1.7 $\mu$ m）	$5.0 \times 10^{-2}$
B-2（直径1.7 $\mu$ m）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75。

【 0 2 4 2 】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1 ないし W-5、B-4 ないし B-6、F-1 ないし F-18 及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。

上記のカラーネガ多層感光材料に用いたハロゲン化銀乳剤（実施例 1 で調製した乳剤は除く）の製法および特性値を以下に示す。

【 0 2 4 3 】

（ハロゲン化銀乳剤調製に用いたゼラチンとその製法）

以下の乳剤調製で保護コロイド分散媒として用いたゼラチン-1～5 は、以下の属性を持つゼラチンである。

ゼラチン-1：実施例 1 のゼラチン-1 と同じ。

ゼラチン-2：実施例 1 のゼラチン-2 と同じ。

【 0 2 4 4 】

ゼラチン-4：ゼラチン-1 に酵素を作用させて低分子量化し、重量平均分子量を 15000 にした後、酵素を失活させて乾燥させたゼラチン。

【 0 2 4 5 】

ゼラチン-5：ゼラチン-1 の水溶液に、50℃、pH9.0 の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH<sub>2</sub>基が化学修飾された数の割合 95%。

ゼラチン-6：ゼラチン-1 の水溶液に、50℃、pH9.0 の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH<sub>2</sub>基が化学修飾された数の割合 95%。

上記のゼラチン-1～6 は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の 35℃における pH が 6.0 となるように調整を行った。

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤 A～M を調製した。

【 0 2 4 6 】

（乳剤 A の製法）

フタル化率97%のフタル化した重量平均分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr31.7gを含む水溶液42.2リットルを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>を316.7g含む水溶液1583mLと、KBrを221.5g、ゼラチン-4を52.7g含む水溶液1583mLとをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBrを52.8g加えて、AgNO<sub>3</sub>を398.2g含む水溶液2485mLと、KBrを291.1g含む水溶液2581mLとをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBrを44.8g添加した。その後、40℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5を923gおよびKBrを79.2gを添加し、AgNO<sub>3</sub>を5103g含む水溶液15947mLと、KBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して10分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.90に保った。

## 【0247】

水洗した後、ゼラチン-1を加えpHを5.7、pAgを8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の質量を131.8g、ゼラチン質量を64.1gに調整し、種乳剤とした。実施例1のゼラチン-2を46g、KBrを1.7g含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO<sub>3</sub>を7.0g含む水溶液67.6mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgおよび二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>を105.6g含む水溶液328mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が27mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.60に保った。

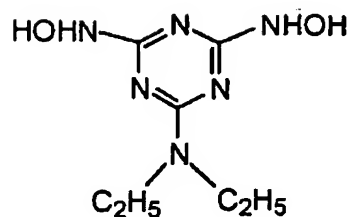
## 【 0 2 4 8 】

A g N O <sub>3</sub> を 4 5 . 6 g 含む水溶液 1 2 1 . 3 m L と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 2 2 分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 7 . 6 0 に保った。8 2 ° C に昇温し、K B r を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 8 0 に調整した後、前述した沃化銀微粒子乳剤を K I 質量換算で 6 . 3 3 g 添加した。添加終了後、直ちに、A g N O <sub>3</sub> を 6 6 . 4 g 含む水溶液 2 0 6 . 2 m L を 1 6 分間に渡り添加した。添加初期の 5 分間は K B r 水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 8 0 に保った。水洗した後、ゼラチン - 1 を添加し 4 0 ° C で p H を 5 . 8 、 p A g を 8 . 7 に調整した。T A Z - 1 を添加した後、6 0 ° C に昇温した。下記増感色素 E x s - 2 および E x s - 3 を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N , N - ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に M E R - 1 および M E R - 2 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1 0^{-1}$  から  $1 0^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

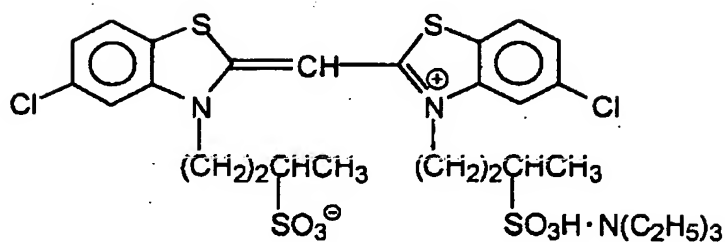
## 【 0 2 4 9 】

【化 2 1】

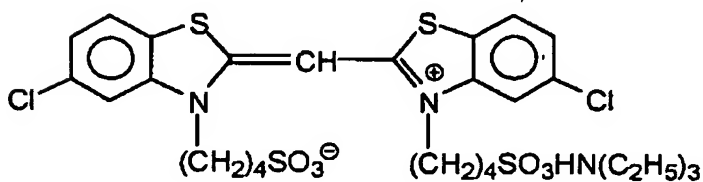
TAZ-1



Exs-2



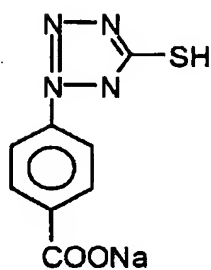
Exs-3



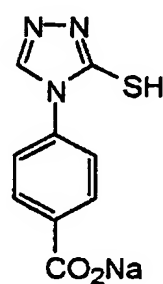
【 0 2 5 0 】

【化 2 2】

MER-1



MER-2



【 0 2 5 1 】

(乳剤 B の製法)

ゼラチン-5を0.96g、KBrを0.9g含む水溶液1192mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>を1.49g含む水溶液37.5mLと

KBr を 1.05 g 含む水溶液 37.5 mL とをダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。KBr を 1.2 g 添加した後、75℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6 を 35 g 添加し、pH を 7 に調整した。二酸化チオ尿素 6 mg を添加した。AgNO<sub>3</sub> を 29 g 含む水溶液 116 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 倍になるように流量加速して添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 8.15 に保った。

## 【0252】

AgNO<sub>3</sub> を 110.2 g 含む水溶液 440.6 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 30 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 15.8 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 7.85 に保った。AgNO<sub>3</sub> を 24.1 g 含む水溶液 96.5 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 3 分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 7.85 に保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム 26 mg を添加した後、55℃ に降温し、KBr 水溶液を添加し、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.80 に調整した。

## 【0253】

前述した沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 8.5 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO<sub>3</sub> を 57 g 含む水溶液 228 mL を 5 分間に渡り添加した。この時、添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 8.75 になるように KBr 水溶液で調整した。乳剤 A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

## 【0254】

## (乳剤 C の製法)

ゼラチン-5 を 1.02 g、KBr を 0.9 g 含む水溶液 1192 mL を 35℃ に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> を 4.47 g 含む水溶液 42 mL と、KBr を 3.16 g 含む水溶液 42 mL とをダブルジェット法で 9 秒間に渡り添加した。KBr を 2.6 g 添加した後、63℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6 を 41.2 g および NaCl を 18.5 g 添加した。pH を 7.2 に調整した後、ジメチルアミンボランを 8 mg 添加した。AgNO<sub>3</sub> を 26 g 含む

水溶液 2 0 3 m L と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 . 8 倍になるように添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 6 5 に保った。A g N O <sub>3</sub> を 1 1 0 . 2 g 含む水溶液 4 4 0 . 6 m L と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5 . 1 倍になるように流量加速して 2 4 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 2 . 3 m o l % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 5 0 に保った。

## 【 0 2 5 5 】

1 N のチオシアン酸カリウム水溶液 1 0 . 7 m L を添加した後、A g N O <sub>3</sub> を 2 4 . 1 g を含む水溶液 1 5 3 . 5 m L と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 2 分 3 0 秒間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 0 5 に保った。K B r 水溶液を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9 . 2 5 に調整した。前述した沃化銀微粒子乳剤を K I 質量換算で 6 . 4 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O <sub>3</sub> を 5 7 g 含む水溶液 4 0 4 m L を 4 5 分間に渡り添加した。この時、添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 6 5 になるように K B r 水溶液で調整した。乳剤 A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

## 【 0 2 5 6 】

## (乳剤 D の製法)

乳剤 C の調製において核形成時の A g N O <sub>3</sub> 添加量を 2 . 3 倍に変更した。そして、最終の A g N O <sub>3</sub> 5 7 g を含む水溶液 4 0 4 m L の添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 6 . 8 5 になるように、K B r 水溶液で調整するように変更した。それ以外は乳剤 C とほぼ同様にして調製した。

## 【 0 2 5 7 】

## (乳剤 E の製法)

ゼラチン-5 を 0 . 3 8 g および K B r を 0 . 9 g を含む水溶液 1 2 0 0 m L を 6 0 ° C に保ち、p H を 2 . 0 に調整し激しく攪拌した。A g N O <sub>3</sub> を 1 . 0 3 g 含む水溶液と K B r を 0 . 8 8 g 、K I を 0 . 0 9 g 含む水溶液とをダブルジェット法で 3 0 秒間に渡り添加した。熟成終了後、ゼラチン-2 を 1 2 . 8 g 添

加した。pHを5.9に調整した後、KBrを2.99g、NaClを6.2g添加した。AgNO<sub>3</sub>を27.3g含む水溶液60.7mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で39分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。AgNO<sub>3</sub>を65.6g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して46分間に渡り添加した。この時、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。

## 【0258】

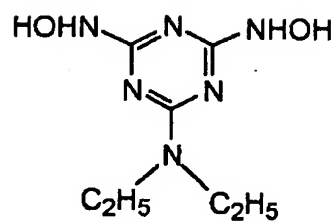
二酸化チオ尿素1.5mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>を41.8g含む水溶液132mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で16分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.70になるようにKBr水溶液の添加を調節した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整して、前記の沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO<sub>3</sub>を88.5g含む水溶液300mLを10分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.40になるようにKBr水溶液の添加を調節した。水洗した後、ゼラチン-1を添加し、40℃でpHを6.5、pAgを8.2に調整し、次いでTAZ-1を添加した。58℃に昇温後、増感色素Exs-1、Exs-4およびExs-5を添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを順次添加して最適に化学増感した。化学増感終了時にMER-1およびMER-2を添加した。

## 【0259】



【化 2 3】

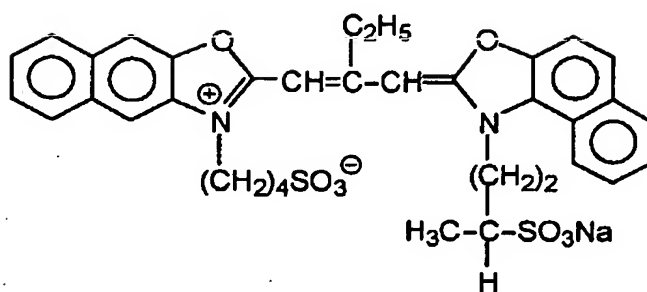
TAZ-1



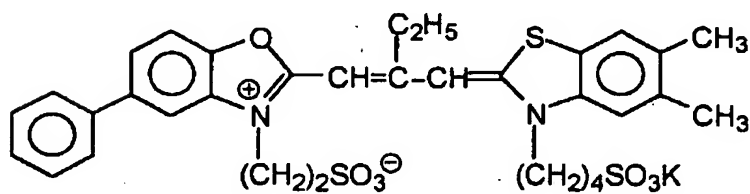
【 0 2 6 0】

【化 2 4】

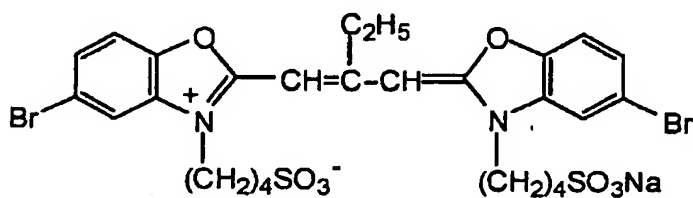
Exs-4



Exs-5



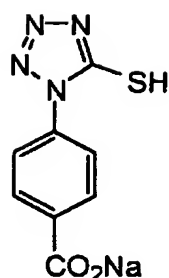
Exs-1



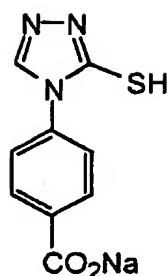
【 0 2 6 1】

## 【化 25】

MER-1



MER-2



## 【0262】

## (乳剤Fの製法)

ゼラチン-5を0.75gおよびKBrを0.9gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>を1.85g含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液とをダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5を20g添加した。pHを5.9に調整した後、KBrを2.9g添加した。AgNO<sub>3</sub>を27.4g含む水溶液288mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.40に保った。KBrを2.5g添加した後、AgNO<sub>3</sub>を87.7g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、前記の沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。

## 【0263】

AgNO<sub>3</sub>を41.8g含む水溶液132mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.15になるようにKBr水溶液の添加を調整した。pHを7.3に調整し、二酸化チオ尿素1mgを添加した。KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に調整した後、前記の沃化銀微粒子乳剤を

K I 質量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに  $\text{AgNO}_3$  を 66.4 g 含む水溶液 609 mL を 10 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は K B r 水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.50 に保った。水洗した後、ゼラチン-1 を添加し、40℃ で p H を 6.5、p A g を 8.2 に調整し、次いで T A Z - 1 を添加した。増感色素 E x s - 1、E x s - 4 および E x s - 5 を添加した後、前記の乳剤 E と同様に最適に化学増感を行った。

## 【 0 2 6 4 】

## (乳剤 G の製法)

ゼラチン-4 を 0.70 g、K B r を 0.9 g、K I を 0.175 g、乳剤 D の調製で使用した変成シリコンオイルを 0.2 g 含む水溶液 1200 mL を 33℃ に保ち、p H を 1.8 に調製し激しく攪拌した。 $\text{AgNO}_3$  を 1.8 g 含む水溶液と 3.2 mol % の K I を含む K B r 水溶液を、ダブルジェット法で 9 秒間に渡り添加した。この時、K B r の過剰濃度を一定に保った。62℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6 を 27.8 g 添加した。p H を 6.3 に調製した後、K B r を 2.9 g 添加した。 $\text{AgNO}_3$  を 27.58 g 含む水溶液 270 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 37 分間に渡り添加した。この時、実施例 1 と同様に特開平 10-239787 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成した沃化銀微粒子を、沃化銀含有率が 4.1 mol % になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.15 に保った。

## 【 0 2 6 5 】

K B r を 2.6 g 添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 87.7 g 含む水溶液と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.1 倍になるように流量加速して 49 分間に渡り添加した。この時、前記の添加前直前混合して調製した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 7.9 mol % になるように同時に流量加速し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.30 に保った。二酸化チオ尿素 1 mg を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 20 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液の p A g が 7.90 になるように K B r 水溶液の添加

を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.70にした。乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO<sub>3</sub>を66.4g含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.70に保った。水洗後、乳剤Eと同様に化学増感を行った。

## 【0266】

## (乳剤Hの製法)

ゼラチン-1を17.8g、KBrを6.2g、KIを0.46g含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>を11.85g含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液とをダブルジェット法で45秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、ゼラチン-1を24.1g添加し、熟成した。熟成終了後、AgNO<sub>3</sub>を133.4g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.60に保った。また添加開始10分後にK<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>を0.1mg添加した。NaClを7g添加した後、AgNO<sub>3</sub>を45.6g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを6.90に保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29mg含む水溶液100mLを添加した。KBrを14.4g添加した後、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で6.3g添加した。添加終了後、直ちにAgNO<sub>3</sub>を42.7g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを6.90に保った。乳剤Eとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

## 【0267】

## (乳剤Iの製法)

乳剤Hの調製において核形成時の温度を35℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

## 【0268】

## (乳剤 J の製法)

ゼラチン-4 を 0.75 g および KBr を 0.9 g 含む水溶液 1200 mL を 39℃ に保ち、pH を 1.8 に調整し激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> を 0.34 g 含む水溶液と 1.5 mol % の KI を含む KBr 水溶液とをダブルジェット法で 16 秒間に渡り添加した。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。54℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5 を 20 g 添加した。pH を 5.9 に調整した後、KBr を 2.9 g 添加した。二酸化チオ尿素を 3 mg 添加した後、AgNO<sub>3</sub> を 28.8 g 含む水溶液 288 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 58 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 4.1 mol % になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.40 に保った。KBr 2.5 g を添加した後、AgNO<sub>3</sub> を 87.7 g 含む水溶液と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 69 分間に渡り添加した。この時、前記の沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 10.5 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に保った。

## 【0269】

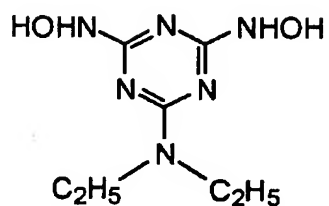
AgNO<sub>3</sub> を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 27 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液の pAg を 8.15 になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、KBr を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に調整した後、前記の沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO<sub>3</sub> を 66.4 g 含む水溶液 609 mL を 11 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は KBr 水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し、40℃ で pH を 6.5、pAg を 8.2 に調整した。その後、TAZ-1 を添加し、56℃ に昇温した。下記増感色素 Exs-1 および Exs-6 を添加し、その後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了

時にMER-1 およびMER-2 を添加した。

【0270】

【化26】

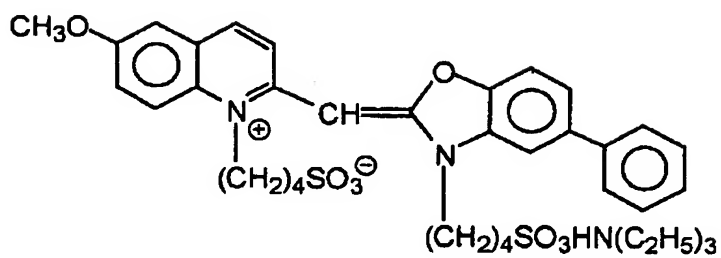
TAZ-1



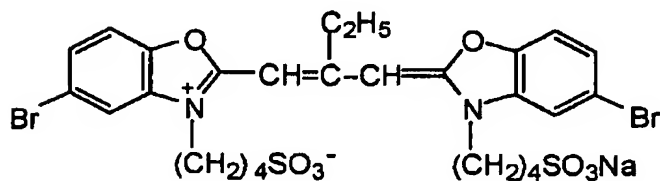
【0271】

【化27】

Exs-6



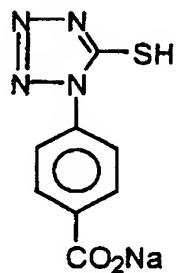
Exs-1



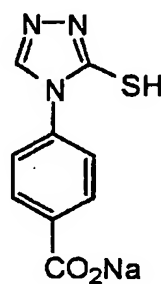
【0272】

【化28】

MER-1



MER-2



## 【0273】

## (乳剤Kの製法)

ゼラチン-5を0.38gおよびKBrを0.9g含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>を1.03g含む水溶液と、KBrを0.88gおよびKIを0.09g含む水溶液とをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、ゼラチン-6を12.8g添加した。pHを5.9に調整した後、KBrを2.99g、NaClを6.2g添加した。AgNO<sub>3</sub>を27.3g含む水溶液60.7mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で39分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。AgNO<sub>3</sub>を65.6g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して46分間に渡り添加した。この時、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。

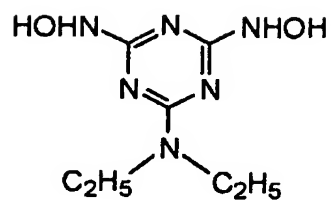
## 【0274】

二酸化チオ尿素を1.5mg添加した後、AgNO<sub>3</sub>を41.8g含む水溶液132mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で16分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液のpAgが7.70になるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整した。前記の沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO<sub>3</sub>を88.5g含む水溶液300mLを10分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液のpAgが7.40になるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチン-1を添加し、40℃でpHを6.5、pAgを8.2に調整した。TAZ-1を添加した後、58℃に昇温した。下記増感色素Exs-7、Exs-8およびExs-9を添加した後、K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-デメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時にMER-1およびMER-2を添加した。

【0275】

【化29】

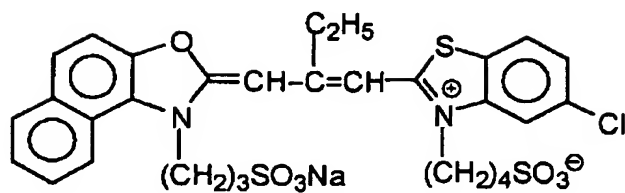
TAZ-1



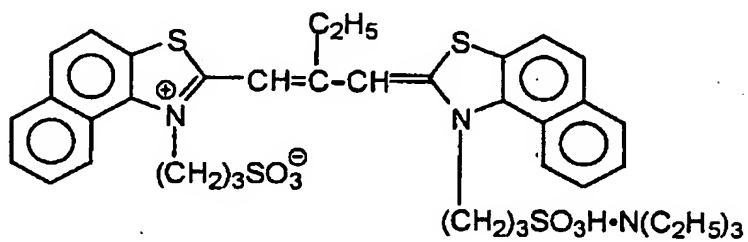
【0276】

【化30】

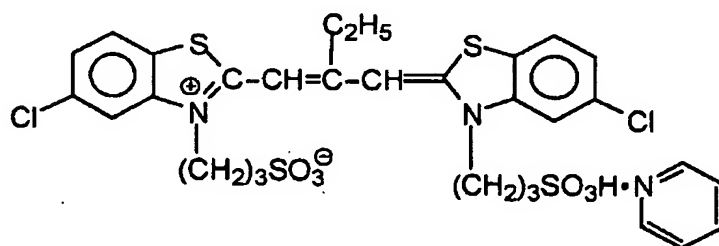
Exs-7



Exs-8



Exs-9

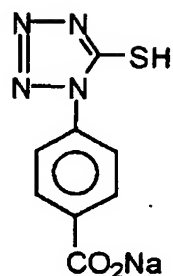


【0277】

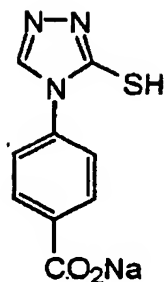


【化 31】

MER-1



MER-2



【0278】

(乳剤LおよびMの製法)

乳剤Hまたは乳剤Iとほぼ同様にして調製した。但し化学増感は乳剤Kとほぼ同様の方法で行った。

前記のハロゲン化銀乳剤の特性値を表7にまとめて示した。表面ヨード含有率はXPSにより下記の如く調べることができる。試料を $1.33 \times 10^3$  Pa以下の真空中で $-115^\circ\text{C}$ まで冷却し、プローブX線として $\text{Mg K}\alpha$ をX線源電圧8 kV、X線電流20 mAで照射し、 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 、 $\text{Br } 3d$ 、 $\text{I } 3d_{5/2}$ 電子について測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。なお、前記の乳剤D～Qのハロゲン化銀粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0279】

【表4】

乳剂 No.	等価円相当直 径 ( $\mu\text{m}$ ) 変動係数 (%)	粒子厚み ( $\mu\text{m}$ ) 変動係数 (%)	アスペク ト比 変動係数 (%)	平板度	双晶面間隔 ( $\mu\text{m}$ ) 変動係数 (%)	主表面が(111)面 の平板粒子が全 投影面積に占め る割合 (%)	側面 の(100) 面比率 (%)	ヨード含率 ( $\text{wt}\%$ ) 変動係数 (%)	クロル 含率 ( $\text{wt}\%$ )	表面ヨ ード含率 ( $\text{wt}\%$ )
A	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
B	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
C	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
D	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
E	2.38 20	0.138 20	17 23	125	0.013 19	98	23	5 6	1	1.6
F	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
G	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
H	0.44 16	0.220 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1.0
I	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1.0
J	2.25 31	0.107 19	21 34	197	0.013 33	99	20	7.2 7	0	2.4
K	2.38 20	0.138 20	17 23	125	0.013 19	98	23	5 6	1	1.6
L	0.44 17	0.220 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1.0
M	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 6	2	0.5
N	0.07 —	0.070 —	1 —	—	—	—	—	1 —	0	—
O	0.07 —	0.070 —	1 —	—	—	—	—	0.9 —	0	—

【0280】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 3 を次の方法で分散した。即ち、水 2 l、7 ミリリットル及び

5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル、並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、染料E x F - 3を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.24  $\mu$ mであった。

## 【0281】

同様にして、E x F - 4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.45  $\mu$ mであった。E x F - 2は欧州特許出願公開（EP）第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06  $\mu$ mであった。

E x F - 6の固体分散物を以下の方法で分散した。

## 【0282】

水を18%含むE x F - 6のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW - 2の3%溶液を376g加えて攪拌し、E x F - 6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5リットル/minで8時間粉碎した。平均粒径は0.52  $\mu$ mであった。

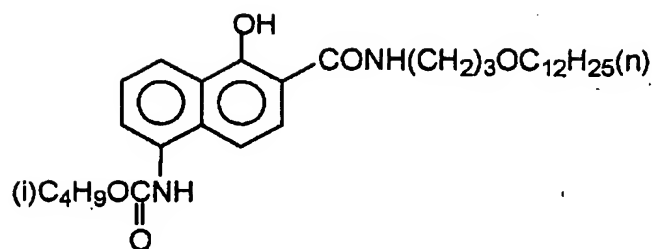
## 【0283】

上記各層の形成に用いた化合物は以下に示す通りである。

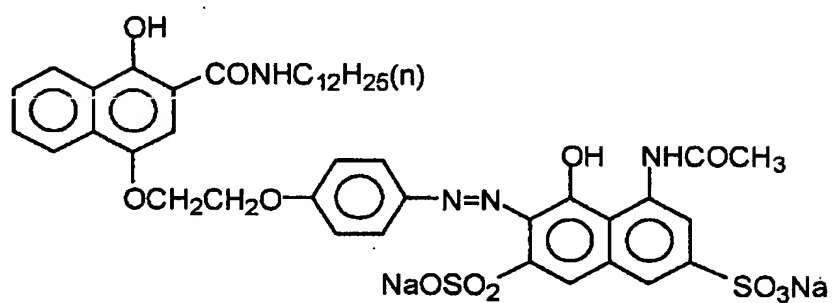
## 【0284】

【化 3 2】

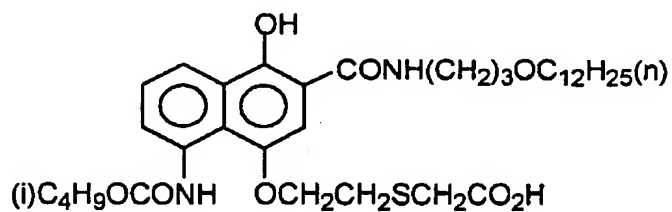
ExC-1



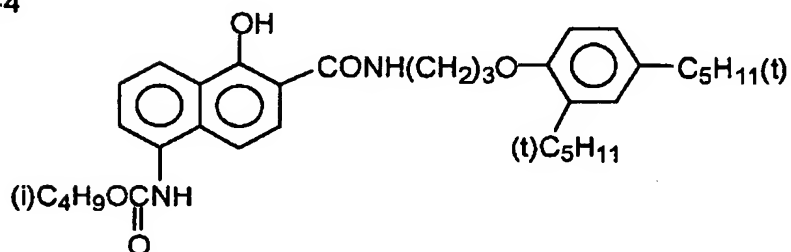
ExC-2



ExC-3



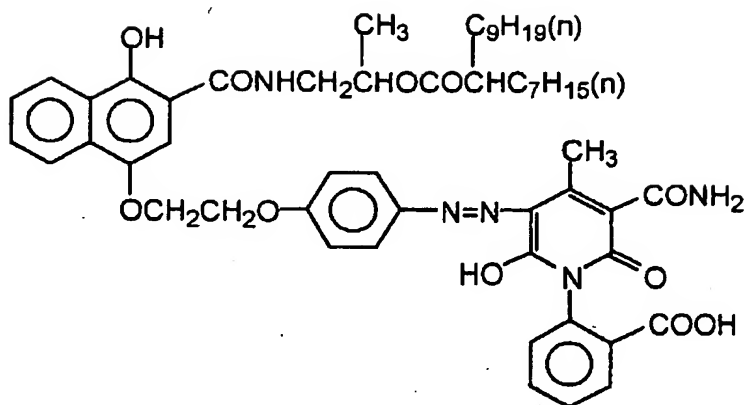
ExC-4



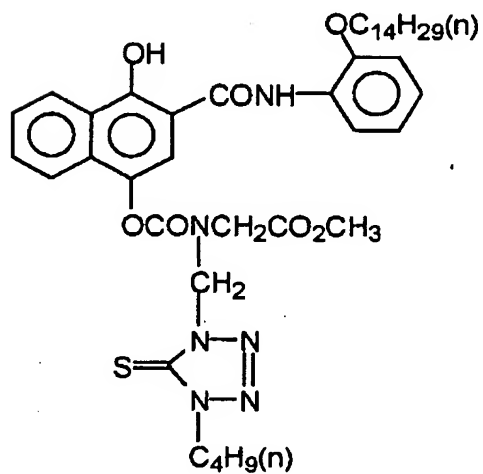
【 0 2 8 5】

【化 3·3】

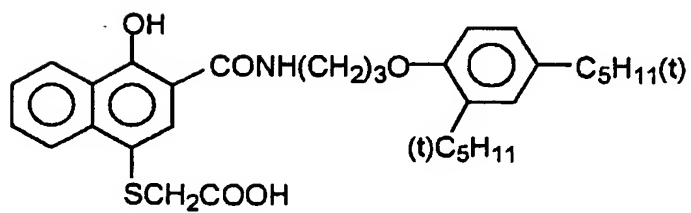
**ExC-5**



**ExC-6**



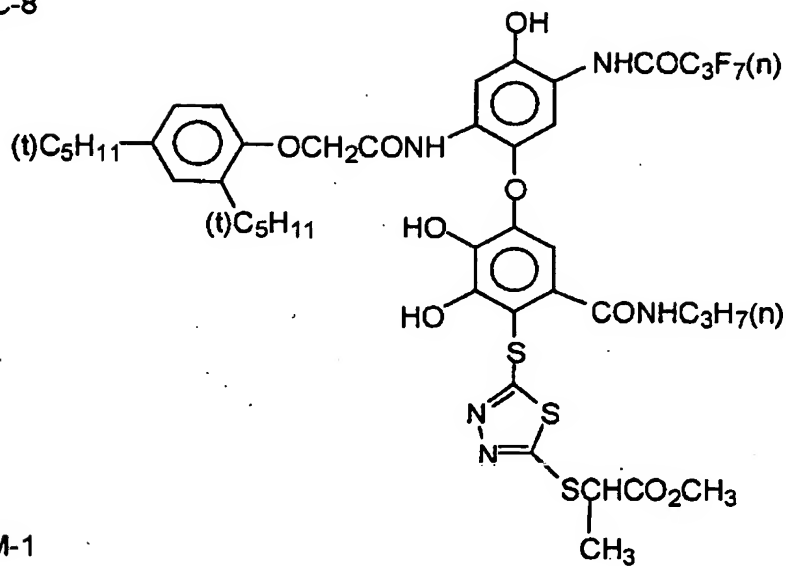
ExC-7



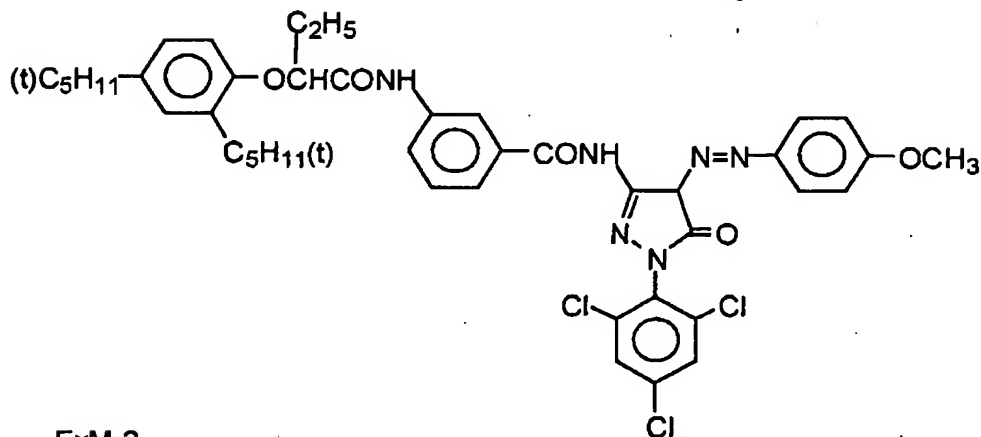
【 0 2 8 6 】

【化 3 4】

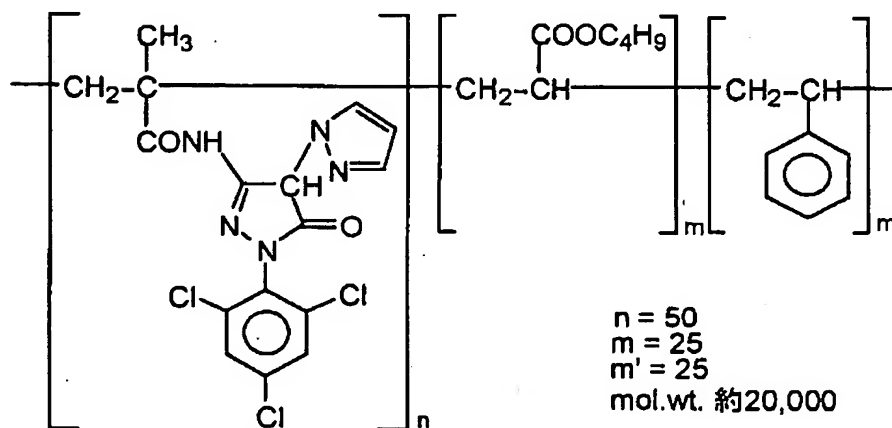
ExC-8



ExM-1



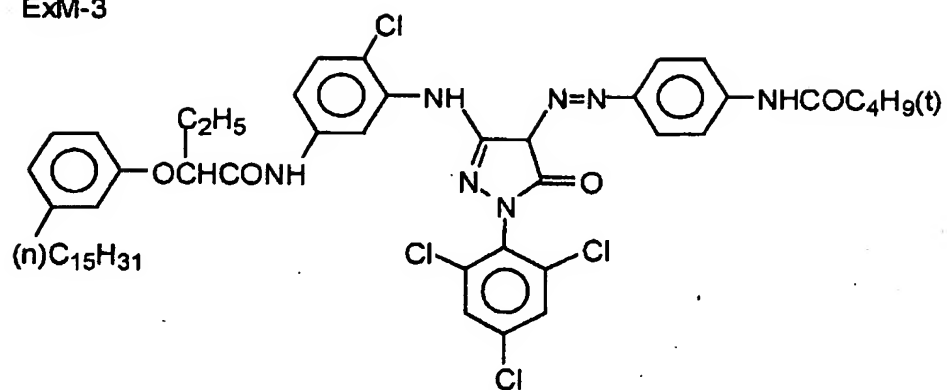
ExM-2



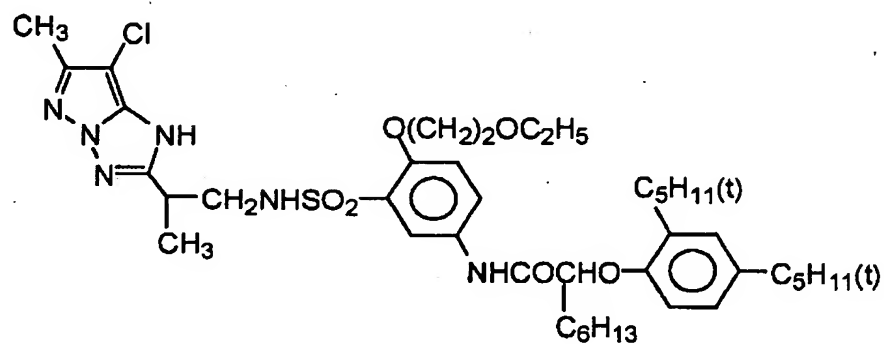
【0 2 8 7】

【化 3 5】

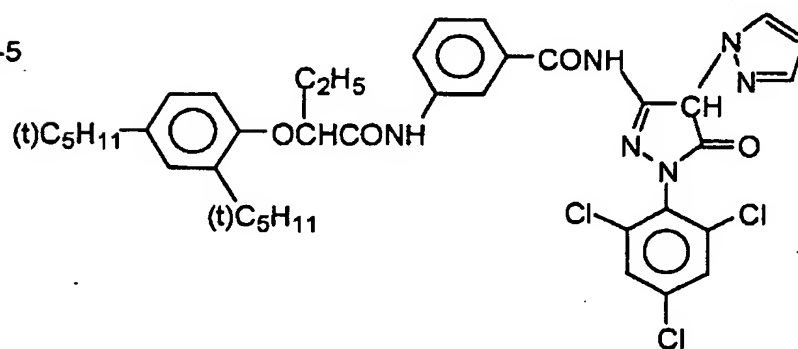
ExM-3



ExM-4



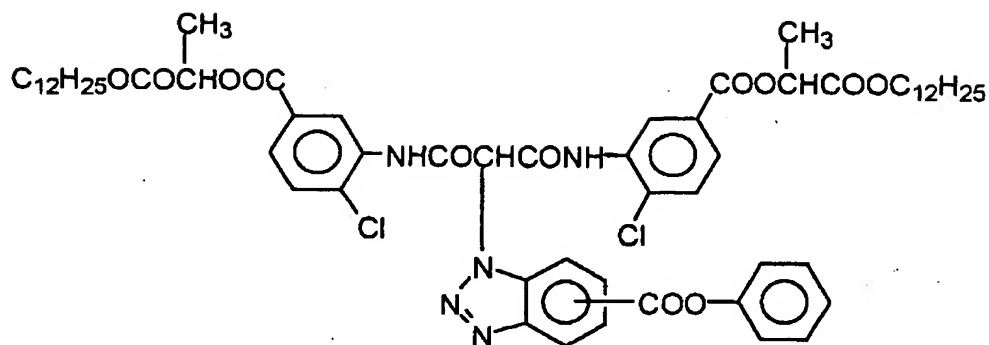
ExM-5



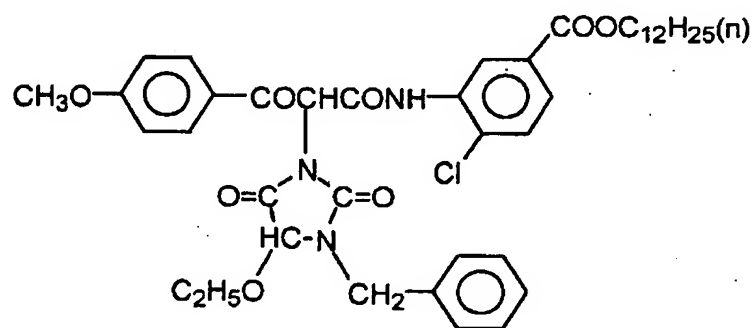
【 0 2 8 8 】

【化 3 6】

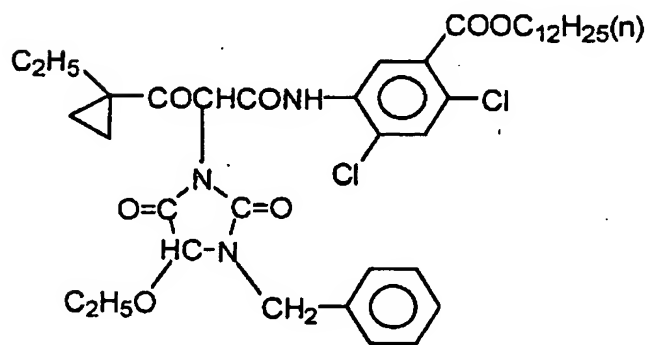
ExY-1



ExY-2



ExY-3

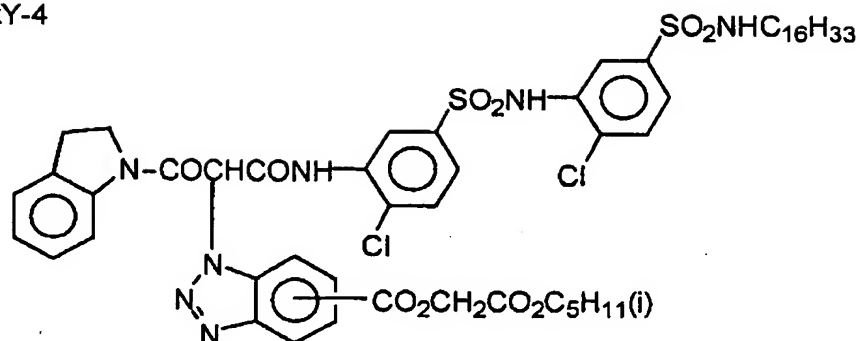


【0 2 8 9】

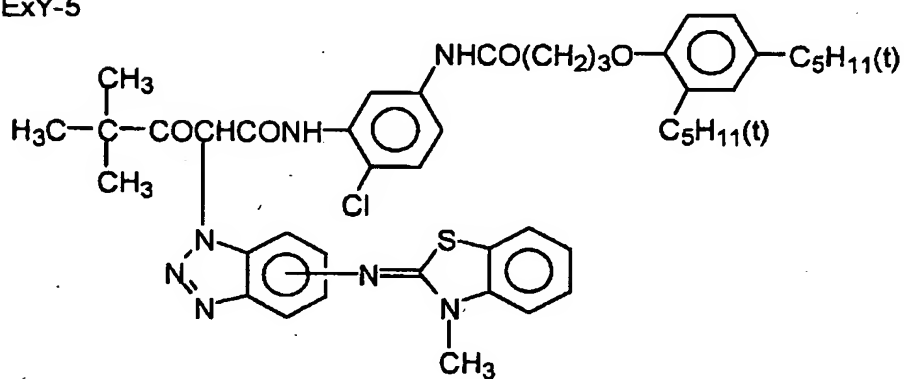


【化 37】

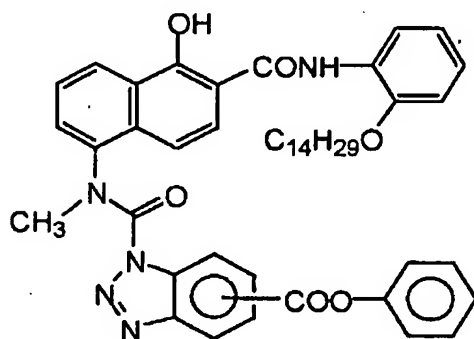
ExY-4



ExY-5



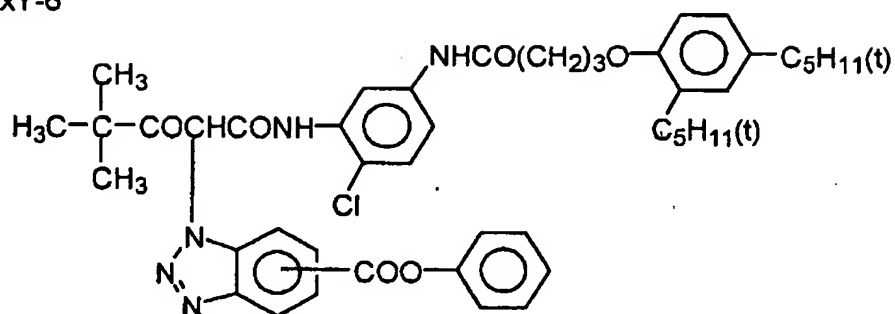
ExG-1



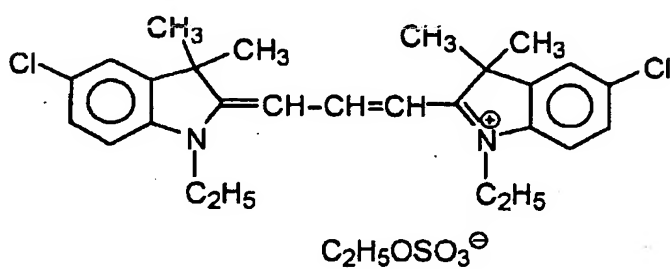
【0290】

【化 3 8】

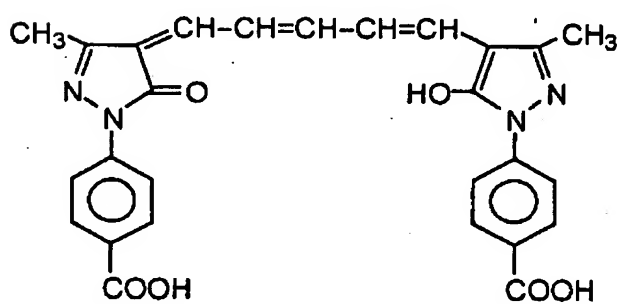
ExY-6



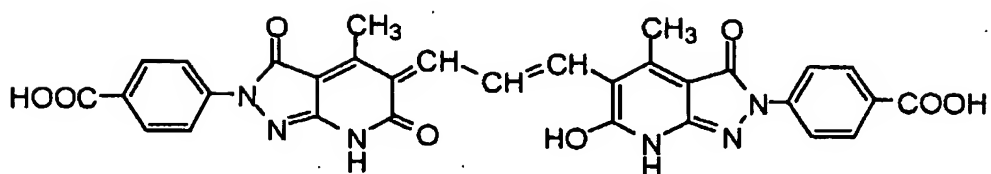
ExF-1



ExF-2



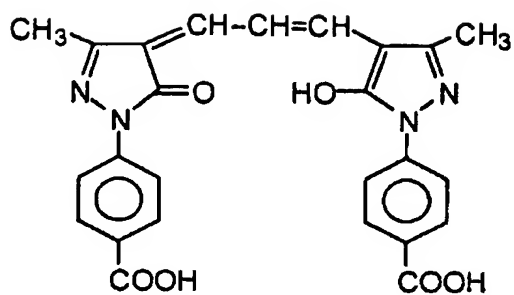
ExF-3



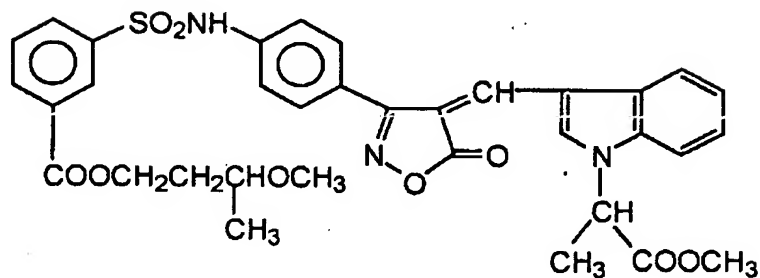
【0 2 9 1】

【化 39】

ExF-4



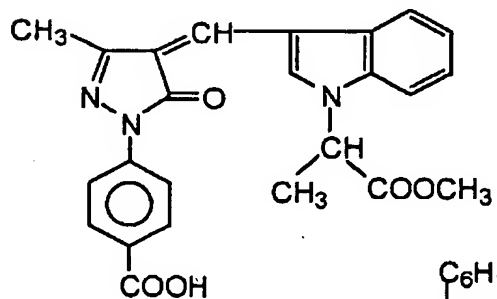
ExF-5



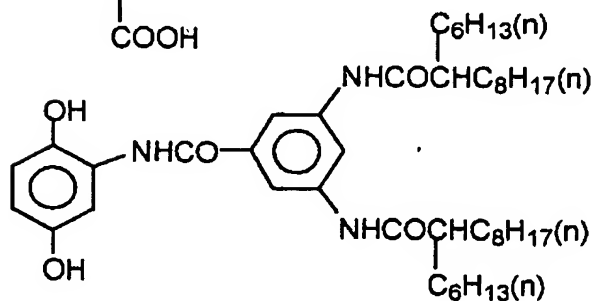
【 0 2 9 2】

【化 40】

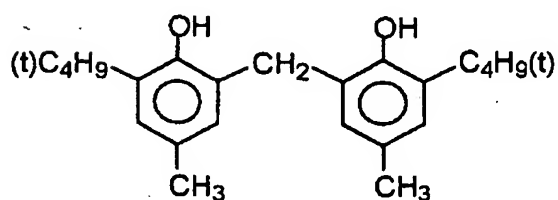
ExF-6



Cpd-1



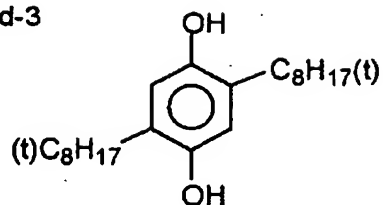
Cpd-2



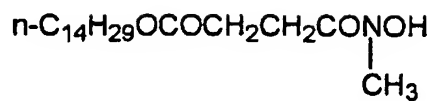
【0293】

【化41】

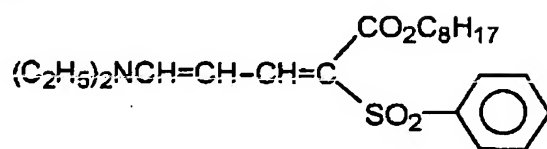
Cpd-3



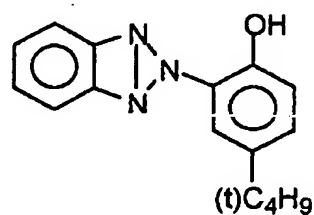
Cpd-4



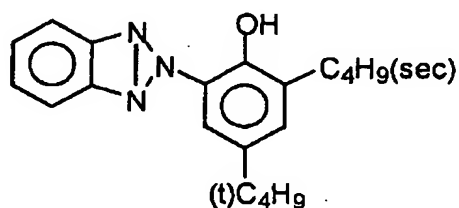
UV-1



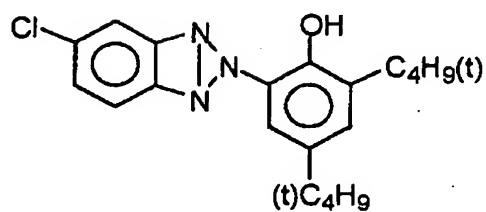
UV-2



UV-3



UV-4



【0294】

【化42】

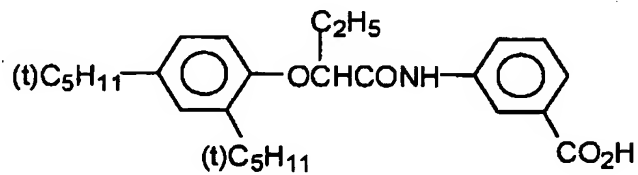
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



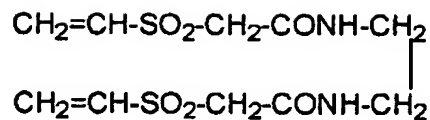
HBS-4

トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

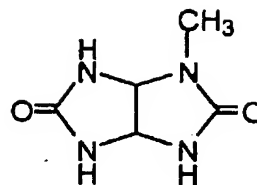
【0295】

【化 4 3】

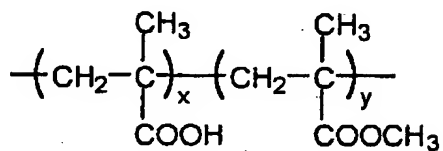
H-1



S-1



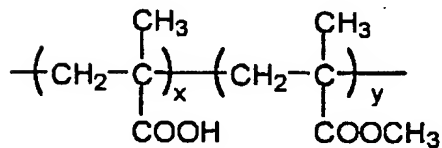
B-1



$x/y=10/90$  (重量比)

平均分子量：約35,000

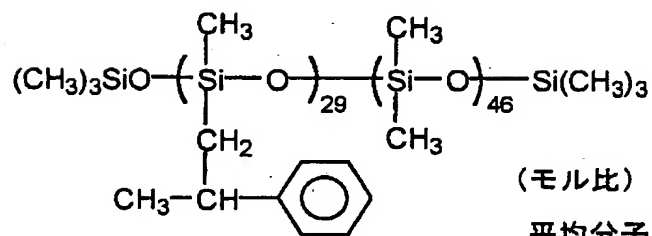
B-2



$x/y=40/60$  (重量比)

平均分子量：約20,000

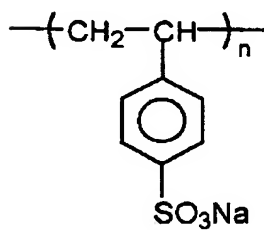
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

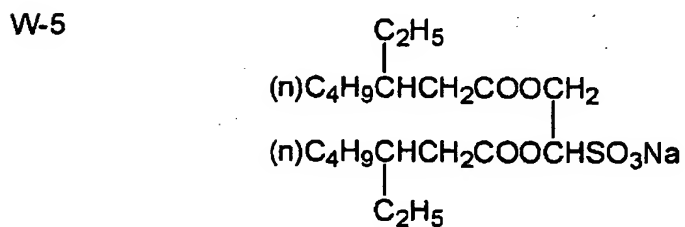
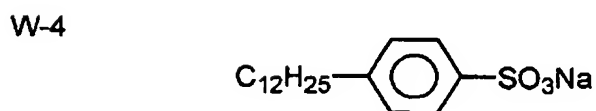
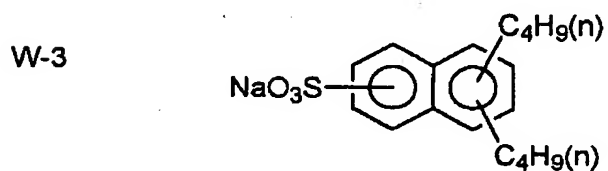
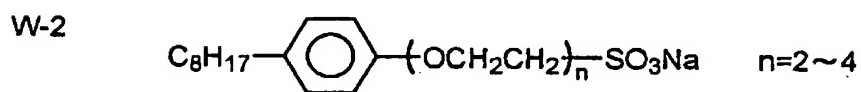
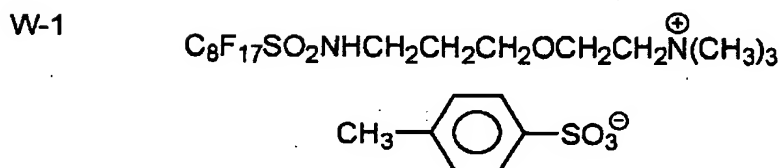
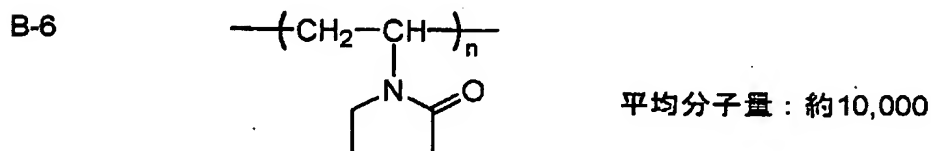
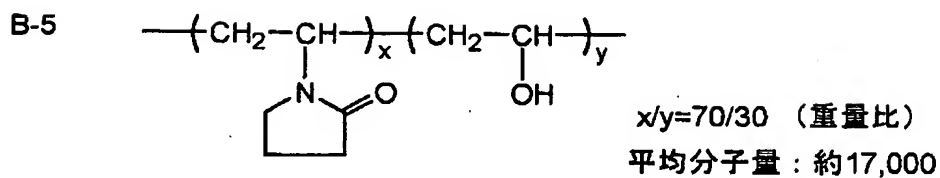
B-4



平均分子量：約750,000

【0 2 9 6】

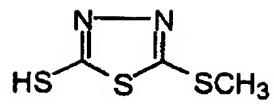
【化 4 4】



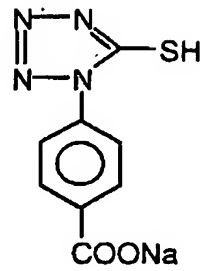
【0 2 9 7】

【化 4 5】

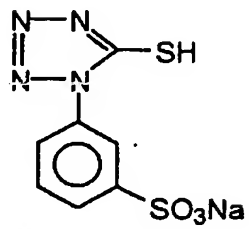
F-1



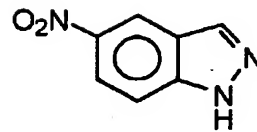
F-2



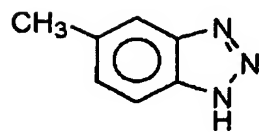
F-3



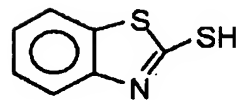
F-4



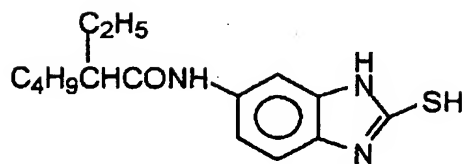
F-5



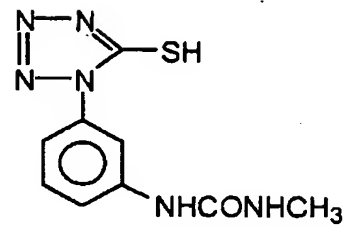
F-6



F-7



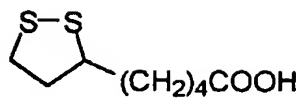
F-8



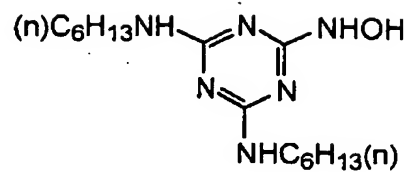
【0 2 9 8】

【化 4 6】

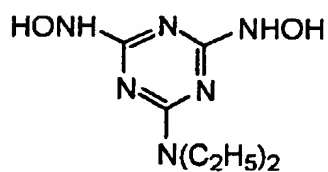
F-9



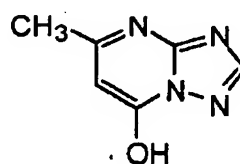
F-10



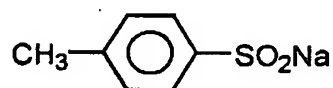
F-11



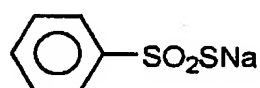
F-12



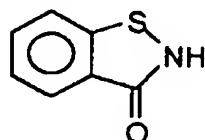
F-13



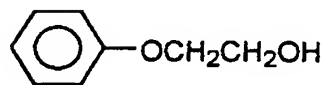
F-14



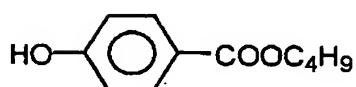
F-15



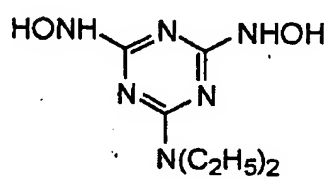
F-16



F-17



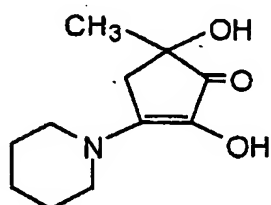
F-18



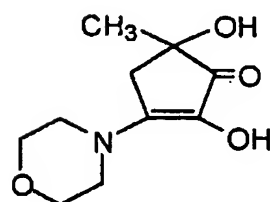
【 0 2 9 9 】

【化 4 7】

F-19



F-20





## 【0300】

これらの試料は40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した後、露光および現像処理された。富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-3.9（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

## 【0301】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

\* 補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）。

## 【0302】

安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5ミリリットル、2.0ミリリットル、2.0ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm<sup>2</sup>、漂白液で120cm<sup>2</sup>、そ

の他の処理液は約  $100\text{ cm}^2$  であった。

以下に処理液の組成を示す。

## 【0303】

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸	0.3	0.3
ジナトリウム		
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

## 【0304】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水で調整]	4.6	4.0

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 95 (容量比) 混合液。

【0305】

(pH 6.8)

(定着 (2))

	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240 mL	720 mL
(750 g/L)		

イミダゾール	7	21
--------	---	----

メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
------------------	---	----

メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
-----------------	----	----

エチレンジアミン四酢酸	13	39
-------------	----	----

水を加えて	1.0 L	1.0 L
-------	-------	-------

pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。
-------------------	-----	-------

【0306】

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ローマアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/リットルと硫酸ナトリウム 150 mg/リットルを添加した。

【0307】

この液の pH は 6.5 ~ 7.5 の範囲にあった。

【0308】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
-------------------	------

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2
---------------------------	-----

(平均重合度 10)

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0L
pH	8.5。

【0309】

処理済の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。シアン濃度がかぶり濃度プラス0.65の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(第5層の乳剤がEM-1Aのときの感度を100とした。)また、圧力に対する耐性の評価は、実施例1と同様の方法で行った。但し、(圧力による濃度の変化率)は、折り曲げなかった部分においてシアン濃度1.2を与える露光量で露光したときの濃度の変化率を下式で算出して求めた。

【0310】

(圧力による濃度の変化率) =  $\left( \frac{\text{折り曲げ部の濃度}}{1.2 - 1} \right) \times 100$  (%)

式中の1.2は、折り曲げなかった部分の濃度である。

【0311】

結果を表5に示す。実施例1で示した結果と同様に、カラーネガ重層中においても本発明の効果は顕著であった。

【0312】

【表 5】

表 5

第5層の 乳剤	SVi 値*1 (%)	粒子厚みの 20%の深さの、主表面と 平行な面内におけるヨード分布	感度*2	圧力による濃度 の変化率 (%)
EM-1A 比較例	41	ヨード含率が最大となる測定点が 環状に分布	100	-6
EM-1B 本発明	27	ヨード含率が最大となる測定点が 環状に分布	131	-2
EM-1C 本発明	19	ヨード含率が最大となる測定点が 環状に分布	137	-2
EM-1D 比較例	38	ヨード含率が最大となる測定点は 環状には分布していない	83	-10
EM-1E 本発明	24	ヨード含率が最大となる測定点は 環状には分布していない	118	-2

\* 1 : 主表面内のヨード含率の変動係数が小さい粒子から順に全投影面積の 50% に達するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値を計算したもの

\* 2 : 感度は第5層の乳剤が EM-1A のときの感度を 100 としたときの相対値

【0313】

また、実施例 2 で調製した他の乳剤についても上記と同様の評価を行ったが、カラーネガ重層中においても、その相対関係は同様であった。

【0314】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度化のために粒子厚みを  $0.1 \mu\text{m}$  以下に薄くしたハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤を、更に高感度化できる。加えて、圧力による写真性能の変動も小さくすることができる。それにより、高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度化のために粒子厚みを  $0.1 \mu\text{m}$  以下に薄くしたハロゲン化銀平板粒子よりなる乳剤を更に高感度化し、圧力による写真性能の変動も小さくする技術を提供すること。

【解決手段】 全投影面積の 50% 以上が、以下の (a) ないし (c) の要件を満たすハロゲン化銀粒子より成るハロゲン化銀写真乳剤。

(a) 主表面が (1 1 1) 面の沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子である。

(b) 主表面の円相当径が  $1.0 \mu\text{m}$  以上で、粒子の厚みが  $0.1 \mu\text{m}$  以下である。

(c) ヨードの主表面内の分布をハロゲン化銀粒子の全表面積について  $100 \text{ nm}$  四方の測定領域毎に測定した場合に、1 粒子内での各測定領域における表面ヨード含率の変動係数が 30% 以下である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社